Chemie

Philoſophie

Die Einwirkung von Aethylen auf Anilin unter Druck

Inaugural-Diſſertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

bei der

Hohen Philoſophiſchen Fakultät

der

Schleſiſchen Friedrich-Wilhelms-Univerſität zu Breslau.

Vorgelegt von

Kurt Burgdorf

aus Croix

Promotion: 1. Juni 1932

BRESLAU 1932

Buchdruckerei L. Neuendorff, Bonn, Kaiſerſtraße 42

Referent: Profeſſor Dr. H. Bilz
Korreferent: Profeſſor Dr. J. Meyer

Examen rigorosum: 9. Dez. 1931.

Gedruckt mit Genehmigung der Hohen Philoſophiſchen Fakultät der Schleſiſchen Friedrich-Wilhelms-Univerſität zu Breslau.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern

INHALTSÜBERSICHT.

Seite:

A) Einleitung . . . . . 5—17

Ziel der Arbeit: Die Untersuchung der Einwirkung von Äthylen auf Anilin unter Druck.
Übersicht über das thermische Verhalten und die Polymerisation des Äthylens, die Vereinigung von Äthylen mit organischen Verbindungen, sowie über das Verhalten des Anilins bei erhöhter Temperatur. Literaturverzeichnis.

B) Allgemeiner Teil . . . . . 18—35

Die Vereinigung von Äthylen mit Anilin unter Druck ohne Anwendung von Katalysatoren. Es findet keine Äthylierung statt. . . . . 18—24
Die Vereinigung von Äthylen mit Anilin unter Druck in Gegenwart von Borfluorid, Aluminiumchlorid, Schwefeldioxyd und Chlorwasserstoff. Aus Äthylen und salzsaurem Anilin entstehen in Gegenwart von Salzsäure Äthylierungsprodukte des Anilins. Das Hauptprodukt ist p-Aminoäthylbenzol . . . . . 25—32
Zusammenfassung . . . . . 32—35

C) Experimenteller Teil . . . . . 35—62

Hochdruckgefäße, Kompressibilität des Äthylens . . . 35—38
Äthylen und Anilin . . . . . 38—48
Äthylen, Anilin und Borfluorid . . . . . 48—49
Äthylen, Anilin und Aluminiumchlorid 49
Äthylen und Anilinsulfit 51
Äthylen und salzsaures Anilin . . . . . 51—53
Äthylen, salzsaures Anilin und Borfluorid . . . . . 53—54
Äthylen, salzsaures Anilin und Chlorwasserstoff . . . 54—61
Darstellung des p-Aminoäthylbenzols aus Anilin und Alkohol 62

Die Einwirkung von Aethylen auf Anilin unter Druck.

Durch Anwendung von Katalysatoren und von Druck gelingt es, beim Einhalten geeigneter Temperaturen Äthylen mit organischen Verbindungen zur Reaktion zu bringen. Nur in wenigen Fällen findet hierbei durch einfache Addition Äthylierung statt, im allgemeinen wird die Molekülvergrößerung durch kompliziertere Reaktionen bewirkt.

Stickstoffhaltige Verbindungen waren noch nicht in den Kreis der Untersuchungen gezogen worden. Es wurde die Einwirkung von Äthylen auf Anilin unter Druck zum Gegenstand dieser Arbeit gemacht, mit dem Ziel, Äthylierungsprodukte dieses Körpers zu gewinnen.

Bei meinen Versuchen habe ich hohe Temperaturen und Drucke anwenden müssen. Daher ist es zunächst angebracht, das thermische Verhalten der Komponenten und insbesondere die Polymerisation des Äthylens zu besprechen. Im Zusammenhange hiermit sollen die auf dem Gebiete der Kondensation von Äthylen mit organischen Verbindungen bisher vorliegenden Ergebnisse dargelegt werden. Da ich bei einem Teil der Versuche Katalysatoren angewendet habe, muß auf deren Rolle bei dieser Art von Reaktionen eingegangen werden.

Das Äthylen zeigt gegenüber seinen Homologen einen deutlichen Unterschied in der Reaktionsfähigkeit; so wird es im Gegensatz zu diesen weder durch konzentrierte Schwefelsäure [1, 2])*, noch durch Borfluorid [3]) polymerisiert. Borfluorid polymerisiert Propylen und Isobutylen bei Zimmertemperatur, bleibt aber selbst beim Erhitzen auf 200° auf trockenes Äthylen ohne Wirkung [1]). Auch seine Additionsfähigkeit an andere organische Körper ist geringer

*) Literatur siehe Seite 15—17.

als die der höheren Glieder seiner Reihe. Diese werden z. B. beim Einleiten in eine Lösung von Naphthalin in Benzol, in der Fullererde suspendiert ist, absorbiert, während Äthylen nicht reagiert. Hierauf gründet sich ein Trennungsverfahren [4]).

Gleichwohl läßt sich die Polymerisation des Äthylens unter geeigneten Bedingungen erreichen. So führt Bestrahlung mit ultraviolettem Licht zu flüssigen, leicht siedenden Reaktionsprodukten [5, 6]). Arbeiten jüngeren Datums befassen sich mit der Sensibilisierung dieser Reaktion durch Quecksilber und Ammoniak [7]).

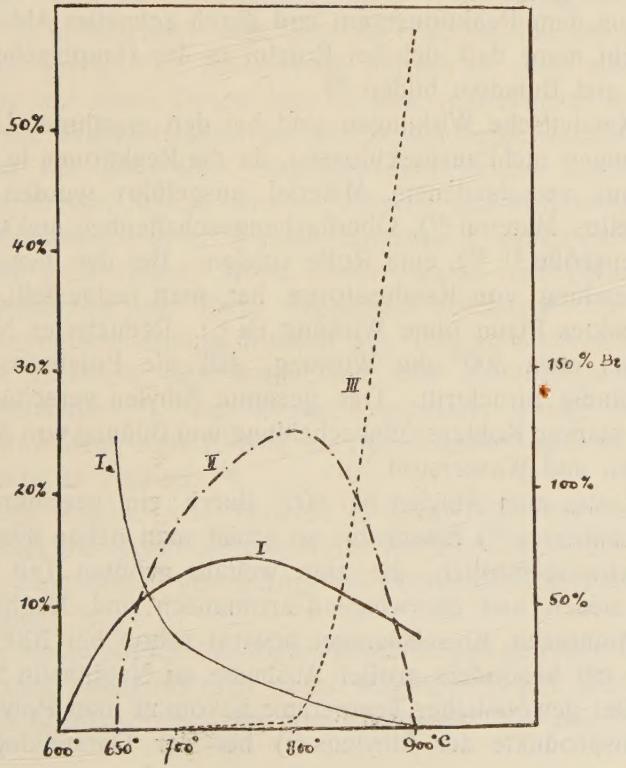
Unter der Einwirkung stiller elektrischer Entladungen polymerisiert sich Äthylen ebenfalls [8]). Je nach den Bedingungen lassen sich dabei Flüssigkeiten, die über 200° sieden [9, 10]) und sogar feste Körper erhalten [11]), oder aber Produkte von niedrigem Molekulargewicht wie Butylen und Hexen [12]). In einem Falle wurde das mittlere Molekulargewicht der erhaltenen Flüssigkeit zu 200 bestimmt [13]). Neben den Polymerisationsprodukten wurde Wasserstoff gefunden [14]). Die Überführung von Äthylen in flüssige Kohlenwasserstoffe ist Gegenstand einiger Patente [15, 16]).

Dalton hatte schon 1809 Äthylen der Einwirkung des elektrischen Funkens ausgesetzt [17]). Aus neuerer Zeit liegen Untersuchungen vor über die Kondensation des Äthylens durch α-Strahlen, deren Einwirkung der von stillen elektrischen Entladungen durchaus ähnlich ist [18]). In Entladungsröhren wurde mit Hilfe von Kanalstrahlen beobachtet, daß neben einem Abbau der Moleküle ein Aufbau verschiedener Kohlenwasserstoffe stattfindet [19]).

Gegen thermische Einflüsse ist Äthylen bis etwa 350° beständig. Das ist die niedrigste Temperatur, bei der eine Veränderung festgestellt wurde. Es entstehen gasförmige Polymere von der Formel $C H_{2n}$ [20]). Bei 400° entstehen daneben Äthan und Methan [20]). Bei 450 bis 500° tritt Butylen in bedeutenden Mengen auf [21, 22]). Zwischen 500 und 600° werden Wasserstoff sowie die ersten flüssigen Pro-

dukte gefunden [21, 23]). Hier sowie bei 700° wurde auch das Auftreten von Propylen beobachtet [24, 25, 26]). Das Vorkommen von Acetylen von 570° bis zur dunklen Rotglut, das in älteren Arbeiten [23, 27, 28]) mitgeteilt wird, wird von anderen Autoren als unbedeutend angesehen [24, 26]). Für die Bildung der aromatischen Kohlenwasserstoffe wird jetzt das Butadien verantwortlich gemacht [22, 29, 30, 31]). Dieses tritt bei etwa 700° an die Stelle des bis dahin beständigen Butylens [21, 22, 25]) und wird noch bei 800° [22]) und darüber [27]) gefunden. Im Bereiche zwischen 600 und 900° treten flüssige, zum Teil aromatische Polymerisationsprodukte auf [32]). Über diese Verhältnisse gibt das Kurvenbild I Auskunft [33]).

Kurvenbild I.



Ausbeute an Leichtöl (I), Teer (II), Kohle (III)
Bromzahlen des Leichtöls (Ia).

An festen Verbindungen wurden Naphthalin und Anthracen gefunden [26, 34]). Oberhalb 900° geht der Anteil an flüssigen Produkten zurück. Aus der Gasphase verschwinden die ungesättigten Kohlenwasserstoffe, dann das Äthan, sodaß das Gas fast ausschließlich aus Wasserstoff und Methan besteht [33]). Bei 600° hat bereits Kohlenstoffabscheidung begonnen [23]). Bei 1100—1200° ist der Zerfall in Kohlenstoff und Wasserstoff nahezu vollständig [23, 25, 35]). Der Kohlenstoff scheidet sich graphitisch ab [34]). Von 350—600° findet also Polymerisation zu gasförmigen, zwischen 600 und 900° zu flüssigen und festen Produkten statt. Bei sehr hohen Temperaturen zerfällt Äthylen in die Elemente.

Neben der Temperatur spielt natürlich die Dauer der Einwirkung eine Rolle. Durch rasches Wegführen des Gases aus dem Reaktionsraum und durch schnelles Abkühlen erreicht man, daß sich bei Rotglut in der Hauptsache Butylen und Butadien bilden [36]).

Katalytische Wirkungen sind bei den erwähnten Untersuchungen nicht ausgeschlossen, da die Reaktionen in Röhren aus verschiedenem Material ausgeführt wurden und zweifellos Material [34]), Oberflächenbeschaffenheit und Oberflächengröße [21, 34]) eine Rolle spielen. Bei der bewußten Verwendung von Katalysatoren hat man festgestellt, daß kompaktes Platin ohne Wirkung ist [28]). Reduziertes Nickel hat bei etwa 300° die Wirkung, daß die Polymerisation vollständig zurücktritt. Das gesamte Äthylen verschwindet unter starker Kohlenstoffabscheidung und Bildung von Äthan, Methan und Wasserstoff [37]).

Leitet man Äthylen bei 800° durch ein verzinktes [38]) oder alitiertes [39]) Eisenrohr, so erhält man neben flüssigen Kohlenwasserstoffen, die zum weitaus größten Teil unter 200° sieden und überwiegend aromatisch sind, Naphthalin und Anthracen. Kieselsäuregel bewirkt schon bei 700° dasselbe mit besonders großer Ausbeute an Naphthalin [40]).

Bei gewöhnlicher Temperatur bekommt man Polymerisationsprodukte des Äthylens [41]) bei der Darstellung aus

Alkohol und Phosphorsäure [42]). Konzentrierte Schwefelsäure polymerisiert Äthylen auf Zusatz von Kupferoxyd und Quecksilber [43]), bezw. Kupfer- und Quecksilbersulfat [44]).

Aluminiumchlorid polymerisiert Butylen, wenn auch langsam, noch bei — 10° [45]). Aus Äthylen bekommt man erst bei 100—150° geringe Mengen von Polymerisationsprodukten [46]). Aluminiumchlorid ist demnach wirksamer als Borfluorid, dessen Wirkung oben erwähnt wurde. Die Wirksamkeit des Aluminiumchlorids läßt sich steigern durch Suspendieren in Benzin [47]). Eine derartige Suspension polymerisiert Äthylen bei Raumtemperatur zu flüssigen Kohlenwasserstoffen [48]). Noch bessere Ergebnisse werden erzielt bei Anwendung eines Drucks von 3 Atü [49]).

Da bei der Polymerisation des Äthylens Kontraktion eintritt, muß Drucksteigerung diese Polymerisation fördern [50]). In welchem Maße dies der Fall ist, hat als erster Jpatiew gezeigt [51]). Bringt man Äthylen in einer eisernen Bombe auf einen Druck von 70 Atm. und erhitzt, so beginnt die Polymerisation bei 325°. Sehr rasch verläuft der Prozeß bei 380—400°. Nachgewiesen wurden Isopentan, Hexan, Octan, Nonan, Amylen, Hexylen und Polymethylene von Nonanaphthen bis Pentadekanaphthen, neben geringen Mengen gasförmiger Olefine. Benzol wurde nicht gefunden.

Stanley konnte diese Ergebnisse bestätigen. Er ging von geringeren Anfangsdrucken aus (bis zu 60 Atm.) und erhielt unterhalb 325° keine, bei 350° ziemlich schnelle Polymerisation [52]). Bei dieser Temperatur genügt schon die Anwendung von 10 Atü, um neben gasförmigen flüssige Produkte zu erhalten [53]).

Eine Zugabe von Tonerde (5% des Äthylengewichtes) erniedrigt die Reaktionstemperatur nur unbedeutend. Ohne Anwendung von Druck gelingt die Polymerisation mit Tonerde nicht [51]).

In einem mit Chrom-Nickel-Eisen-Ringen gefüllten Reaktionsraum bekommt man unter 600 Atm. Druck bei 425° flüssige Kohlenwasserstoffe vom Siedepunkt 30—250° [54]). In

einem mit Silicium-Brocken gefüllten Rohr aus V2 a-Stahl erhält man bei 100 Atm. und 500° neben flüssigen aromatischen Kohlenwasserstoffen Butylen [55]).

Zinkchlorid bewirkt bei 70 Atm. Anfangsdruck die Polymerisation bei 275° [52, 56]). Frisch bereitetes Aluminiumchlorid liefert bei Raumtemperatur und 70 Atm. flüssige Produkte, wobei gesättigte und ungesättigte, hauptsächlich cyclische Kohlenwasserstoffe entstehen [52]). Bei 200° wird nur ein kohliger Rückstand erhalten [56]).

Otto gelang es im Schlesischen Kohlenforschungsinstitut der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft die Polymerisation mit Borfluorid durchzuführen [57]). Hierbei gelangt man zu ganz anderen Produkten als bei den bisher genannten Methoden. Ein Zusatz von 10% Borfluorid bewirkt unter Druck bei Raumtemperatur Polymerisation zu hochviskosen Kohlenwasserstoffgemischen, die als Schmieröle vorzüglich geeignet sind *). Das Verfahren wird verbessert durch Anwendung von feinverteiltem Nickel [57, 59]) und Zusatz von Wasser, Halogenwasserstoff, Kohlenwasserstoff-Halogeniden in verschiedenen Kombinationen [60]). Man arbeitet bei Drukken zwischen 70 und 130 Atm. und bei Raumtemperatur. Erhöhung der Temperatur und Anwesenheit von Nickel hat Abnahme der Viskosität der Reaktionsprodukte zur Folge [60, 1]). Auch mit Fluorwasserstoff allein läßt sich die Polymerisation durchführen [61]).

Genügende Abkürzung der Reaktionsdauer bei Anwendung von Borfluorid und Nickel auf Trägern führt bei 10° und 55 bis 60 Atm. zu guten Ausbeuten an Butylen, die durch Verwendung feuchten Äthylens noch gesteigert werden können [62]).

Die angeführten Patente beziehen sich außer auf Äthylen vielfach auf seine Homologen und auf olefinhaltige, technische Gase überhaupt. Eine große Anzahl von Stoffen wird als Katalysatoren genannt. Außer aktiver Kohle sind

*) Nach Nash sind die synthetischen Öle entsprechenden Erdölfraktionen nicht gleichwertig [58]).

vor allem zu nennen Phosphor-, Bor- und Antimonsäuren, ihre Anhydride und Salze, Metalloxyde und Metalle. Diese, insbesondere Kupfer, Silber, Gold werden in kompakter Form verwandt. Hierdurch wird die Abscheidung von Kohlenstoff weitgehend unterdrückt. Man arbeitet im allgemeinen bei Temperaturen zwischen 200 und 700°. Der Druck variiert in weiten Grenzen [63]). Zu Benzolkohlenwasserstoffen gelangt man durch katalytische Dehydrierung solcher Polymerisationsprodukte unter Druck [64]). Bemerkenswert sind auch Versuche, direkt zu leichtsiedenden Kohlenwasserstoffen zu gelangen, die für den Betrieb von Motoren brauchbar sind [65]).

Wie Äthylen sich polymerisiert, so kann es auch mit anderen organischen Verbindungen kondensiert bezw. an diese addiert werden. Unter dem Einfluß stiller elektrischer Entladungen tritt es mit Acetylen, Methan und Benzol zusammen [66]).

Leitet man es mit Benzol zusammen durch ein glühendes Rohr, so findet unter Wasserstoffabspaltung Bildung von Styrol, Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Acenaphten statt [67, 68]).

Durch Belichtung kann Vereinigung von Äthylen und Phosgen zu β-Chlorpropionsäurechlorid bewirkt werden [69]); diese Reaktion wird durch Aluminiumchlorid beschleunigt [70]). Dieses katalysiert auch die Anlagerung an Acetylchlorid [71]) bezw. die Kondensation mit diesem [72]) und Benzoylchlorid [73]) zu Butenon bezw. Phenylvinylketon. Zur Vereinigung von Äthylen mit Methylchlorid ist neben der Verwendung von Metallhalogeniden als Katalysatoren die Anwendung von Druck erforderlich [74]).

Balsohn zeigte, daß beim Einleiten von Äthylen in eine erwärmte Mischung von Benzol und Aluminiumchlorid Äthylbenzol, Diäthylbenzol [75]) und Triäthylbenzol [76]) entstehen. Auch Toluol und Xylol können so äthyliert werden [77]). Eine wesentliche Verbesserung der Ausbeuten erzielt man, wenn man bei dieser Reaktion intensiv rührt [78]):

Die günstigste Temperatur ist 70—90°. Nach einer gewissen Inkubationszeit wird Äthylen sehr rasch absorbiert. Es entstehen Äthylierungsprodukte des Benzols in allen homologen Stufen. Es gelingt aber, Monoäthylbenzol in 50-prozentiger Ausbeute zu gewinnen [79]). Zur Unterstützung der Reaktion dient das Einleiten von Chlorwasserstoff. Die Bildung von Triäthylbenzol scheint bevorzugt zu sein. Man kann bis zu 80% der theoretischen Ausbeute erhalten [80]). Unter 50 Atm. Druck entstehen bei Raumtemperatur reichliche Mengen Hexaäthylbenzol [52]). Toluol ist leichter, Brombenzol schwerer als Benzol zu äthylieren [80]); Naphthalin konnte so nicht äthyliert werden [79]). Dies gelingt erst unter Anwendung von Druck [81]).

Bemerkenswert ist, daß im Gegensatz zu allen anderen Erfahrungen diese Reaktion bei Benzol mit Propylen sehr viel langsamer verläuft als mit Äthylen [80, 82]).

Unter Druck in Gegenwart von Aluminium-, Zink-, Eisen-Chlorid (Bromid) mit oder ohne Zugabe von Chlorwasserstoff lassen sich außer Naphthalin auch dessen Hydrierungsprodukte, ferner Äthyl-, Methyl- und Chlornaphthalin mit Äthylen vereinigen [83]). Als Katalysatoren werden auch durch Säurebehandlung aktivierte Silicate genannt [84]). außerdem Meta- und Pyrophosphate, Borate und Arsenate [85]). Im letzten Falle kann Chlorbenzol, Toluol, Phenol, Paraffin, Stearin und Gasöl als Ausgangsmaterial dienen. Einige der genannten Patente beziehen sich wieder auf olefinhaltige Gase statt reinen Äthylens. Die Temperatur beträgt im allgemeinen 100—200°, aber auch 400°. Der angewandte Druck liegt zwischen 20 und 50 Atm. Es resultieren Öle, die als Brennstoff dienen können.

Im Schlesischen Kohlenforschungsinstitut fanden Untersuchungen über diese Reaktionen in großem Umfange statt. Die Resultate sind in Patenten und Patentanmeldungen wiedergegeben. Als Ausgangsmaterialien für die „Äthylierung" dienten aliphatische, aromatische und hydroaromatische Kohlenwasserstoffe, aromatische Alkohole, Phenole,

Phenoläther, Essigsäure, Rohnaphthalin, Öle der Kohlenverflüssigung, Teeröle und Urteeröle. Als Katalysatoren dienten einerseits Borhalogenide mit und ohne Halogenwasserstoff [86, 87]) und Halogenkohlenwasserstoffen; anderseits aktive Kohle, Silicagel, Florida-Erde statt der Borhalogenide oder schließlich Phosphorsäureanhydrid, Pyro- und Orthophosphorsäure und Borsäure.

Auch ohne Anwendung von Katalysatoren können diese Reaktionen durchgeführt werden, sofern die Temperatur über 300° und der Druck über 100 Atm. beträgt.

Die Reaktionsprodukte bei der Einwirkung von Äthylen auf organische Verbindungen unter Druck stellen durchweg Gemische einer großen Anzahl von Körpern dar, deren Trennung große Schwierigkeiten bereitet, zumal es sich vielfach um Isomere und Homologe handelt. Die Mitteilungen über Aufarbeitung der Produkte und Identifizierung von chemischen Individuen sind höchst summarisch. Dies gilt nicht nur von den Patentschriften, sondern auch von der Veröffentlichung von Stanley über die Bildung von Hexaäthylbenzol [52]). Im allgemeinen wird auf Zunahme des Molekulargewichtes lediglich aus dem Steigen der Viskosität und des Siedepunktes geschlossen. Bei den auf Naphthalin bezüglichen Patenten ist angegeben, daß Mono- und Diäthylnaphthalin erhalten wurden, die höher siedenden Fraktionen werden als „vermutlich" bezw. „wahrscheinlich" Polyäthylnaphthaline bezeichnet [83, 1, 11]). Bei der Vereinigung von Phenolen mit Äthylen kann man aus der Löslichkeit der Produkte in Lauge darauf schließen, ob Addition an den Kern oder Ätherbildung eingetreten ist. In allen Fällen wurde Kernaddition gefunden; die Ätherbildung geht in einigen Fällen sehr weit [87]), in einem anderen Falle unterbleibt sie [85]). Über den Verlauf der Reaktionen ist also nur verhältnismäßig wenig bekannt. Auch im Schlesischen Kohlenforschungsinstitut mußte eine ins Einzelne gehende Untersuchung der Reaktionsprodukte gegenüber praktischen Gesichtspunkten in den Hintergrund treten [88]).

Die zweite in meinen Versuchen verwendete Komponente, das Anilin, ist gegen hohe Temperaturen recht beständig. Ammoniakabspaltung und Bildung höher molekularer, stickstoffhaltiger Körper wurde nur bei Rotglut beobachtet, bis Jpatiew [89]) bei 500° aus Anilin unter dem Drucke seines eigenen Dampfes Spuren von Diphenylamin und Ammoniak bekam. Feinverteiltes Nickel bewirkt Diphenylamin-Bildung oberhalb 300° [90]), und aus einem Gemisch von Anilin und salzsaurem Anilin entsteht Diphenylamin schon bei längerem Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 210—240° [91]).

Als diese Arbeit begonnen wurde, war, wie erwähnt, die Vereinigung von Äthylen mit stickstoffhaltigen organischen Substanzen noch nicht versucht worden. Ich setzte mir zum Ziel, Äthylen mit Anilin zur Reaktion zu bringen. Die Reaktionsprodukte sollten untersucht werden und es sollten Bedingungen gefunden werden, unter denen tatsächlich eine Äthylierung des Anilins stattfindet *) **).

---

*) Mit Ammoniak vereinigt sich Äthylen unter dem Einfluß dunkler elektrischer Entladungen zu einem gelben Öle vom Molekulargewicht etwa 190 (92). Unter Zuhilfenahme von Katalysatoren und Druck gelingt die Darstellung von Äthylamin (93). Auch die Bildung von Pyridinbasen ist beobachtet worden (94), zu ihrer Darstellung geht man jedoch von Methylamin und Äthylen aus (95).

**) Inzwischen wurde ein Patent veröffentlicht, aus dem hervorgeht, daß bei der Einwirkung von Äthylen auf Anilin in Gegenwart von Cermetaphosphat bei 375° und 10 Atm. Produkte entstehen, die zwischen 205 und 260° sieden und aus im Kern substituierten, primären und aus tertiären, heterocyclischen Basen bestehen (85).

Literatur.

1) Buttlerow & Gorjainow, B. 6, 561 (1873).
2) Ormandy & Craven, J. Soc. Chem. Ind., 47 T 317 (1928)
3) Gasselin, A. ch., (7) 3, 81 (1894)
4) I. G. Farben, E. P. 316 951.
5) Berthelot & Gaudechon, C. r. 150, 1171 (1910).
6) Landau, C. r. 155, 403 (1912).
7) Taylor & Emeléus, Am. Soc. 53, 562 (1931).
8) de Wilde, B. 7, 352 (1874).
9) Losanitsch & Jowitschisch, B. 30, 135 (1897).
10) Jowitschisch, M. 29, I, 5 (1907).
11) Losanitsch, C. 1914, II, 612.
12) Mignonac & de Saint Aunay, C. r. 189, 106 (1929).
13) Demjanow & Prianischnikow, C. 1927, I, 53.
14) Collie, Soc. 87, 1540 (1905).
15) Epner, F. P. 654 449.
16) I. G. Farben, E. P. 688 540.
17) Dalton, Phil. Trans. Roy. Soc. 1809, 99, 446, cf. Williams Gardener, Fuel 4, 430 (1925).
18) Lind & Glockler, Am. Soc. 52, 4450 (1930).
19) Eisenlohr & Konrad, Z. El. Ch. 36, 654 (1930).
20) Day, Am. 8, 153 (1886).
21) Pease, Am. Soc. 52, 1158 (1930).
22) Hague & Wheeler, Soc. 1929, 378.
23) Bone & Coward, Soc. 93, 1216 (1908).
24) Frey & Smith, Ind. Eng. Chem. 20, 948 (1928).
25) Wheeler & Wood, Soc. 1930, 1819.
26) Norton & Noyes, Am. 8, 362 (1886).
27) Berthelot, A. ch. (4) 9, 442 (1866).
28) Lewes, Proc. Roy. Soc. 57, 394 (1895).
29) Zanetti, Suydam & Offner, Am. Soc. 44, 2036 (1922).
30) Staudinger, B. 46, 2467 (1913).
31) Mailhe & Renaudie, C. r. 192, 429 (1931)
32) Walker, J. Phys. Chem. 31, 961 (1927).
33) Watermann & Tulleners, Brennstoffchemie 11, 337 (1930).
34) Berl & Forst, Z. Ang. 44, 193 (1931).
35) Marchand, J. pr. (1) 26, 478 (1843).

36) Weinmann, D. R. P. 402 993.
37) Sabatier & Senderens, C. r. 124, 616 u. 1358 (1897).
38) I. G. Farben, F. P. 35 190.
39) I. G. Farben, E. P. 309 199.
40) Mailhe & Renaudie, C. r. 191, 265 (1930).
41) de Montmollin, Bl. (4) 19, 242 (1916).
42) Newth, Soc. 79, 915 (1910); Proc. Chem. Soc. 17, 147 (1901).
43) Damiens, C. r. 175, 585 (1922); Bl. (4) 33, 71.
44) Böeseken & Max, R. 48, 486 (1929): Brit. Chem. Abs. A. 1929, 674.
45) Weizmann & Legg, E. P. 165 452; A. P. 1 395 620.
46) Szayna, C. 1929, II, 547.
47) Aschan, A. 324, 1 (1902).
48) Allenet & Cie., E. P. 202 311.
49) Allenet & Cie., D. R. P. 402 990.
50) Morgan, J. Soc. Chem. Ind. 50, 107 (T) (1931).
51) Jpatiew, B. 44, 2978 (1911).
52) Stanley, J. Soc. Chem. Ind. 49 (T) 349 (1930).
53) Pease, Am. Soc. 53, 615 (1931).
54) Compagnie de Béthune, F. P. 628 603.
55) I. G. Farben, F. P. 688 713.
56) Jpatiew & Routala, B. 46, 1748 (1913).
57) Otto, Brennstoffchemie 8, 321 (1927).
58) Nash, Stanley, Bowe, Petroleum Times 24, 799 (1930).
59) F. Hofmann, Otto, F. P. 632 768.
60) F. Hofmann, Otto, Stegemann, D. R. P. 504 730; 506 265; 507 919; 512 989.
61) F. Hofmann & Stegemann, P.-Anm. H 116 648, IV/12 o.
62) I. G. Farben, E. P. 326 332.
63) I. G. Farben, E. P. 340 513.
64) I. G. Farben, F. P. 626 117; E. P. 261 393.
65) Morgan, Ingleson & Taylor, Petr. Times 24, 1024 (1930).
66) Losanitsch, B. 40, 4656 (1907); B. 41, 2685 (1908).
67) Berthelot. Bl. (2) 7, 275; A. 142, 257.
68) Ferko, B. 20, 660 (1887).
69) Lippmann, A. 129, 85 (1864).
70) Pace, G. 59, 578 (1929).
71) Schering-Kahlbaum, E. P. 282 412.
72) Krapiwin, C. 1910, I, 1335.
73) Norris & Couch, Am. Soc. 1920, 42, 2329.
74) I. G. Farben, E. P. 327 411.
75) Balsohn, Bl. (2) 31, 540 (1879).
76) Friedel & Balsohn, Bl. (2) 34, 635 (1880).
77) Gattermann, Beck, Fritz B. 32, 1122 (1899).

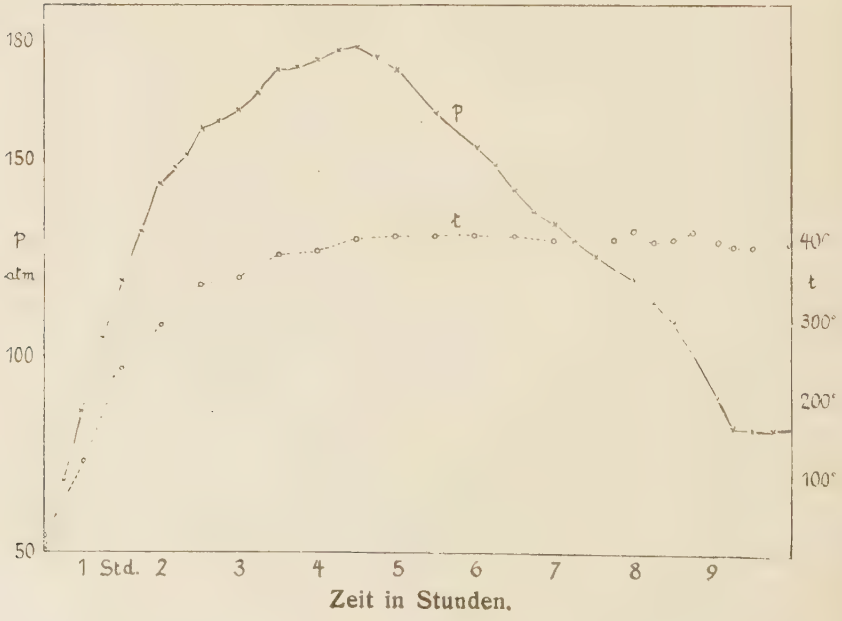
78) Milligan & Reid, Ind. Eng. Chem. 15, 1048 (1923).
79) Milligan & Reid, Am. Soc. 44, 206 (1922).
80) Berry & Reid, Am. Soc. 49, 3142 (1927).
81) Wulff, Von den Kohlen u. Mineralölen, Bd. I, 82 (1928).
82) I. G. Farben, E. P. 295 990.
83) I. G. Farben, D. R. P. 595 493; E. P. 323 100, 273 665, 299 086; F. P. 628 440.
84) Rheinische Kampferfabrik, F. P. 681 049.
85) I. G. Farben, E. P. 327 382.
86) F. Hofmann & Wulff, E. P. 307 802.
87) F. Hofmann & Wulff, D. R. P. 513 414.
88) Von d. Kohlen u. Mineralölen, Bd. I, 96 (1928).
89) Jpatiew, B. 60, 1967 (1927).
90) Sabatier & Senderens, C. r. 133, 323 (1901).
91) de Laire, Girard, Chapoteaut, C. r. 63, 93 (1866).
92) Losanitsch, B. 41, 2687 (1908).
93) I. G. Farben, D. R. P. 479 079.
94) Tschitschibabin, C. 1916, I, 920.
95) I. G. Farben, D. R. P. 527 960.

Die Vereinigung von Aethylen mit Anilin unter Druck ohne Anwendung von Katalysatoren.

Wie ich anführte, können Reaktionen dieser Art nach den Erfahrungen im Schlesischen Kohlenforschungsinstitut bei genügendem Druck und ausreichend hoher Temperatur ohne Katalysatoren durchgeführt werden. Daher wurde zunächst die Vereinigung von Äthylen mit Anilin ohne weitere Zusätze versucht.

In einem stählernen Drehautoklaven wurden zu Anilin etwa 3 Mol Äthylen aufgepreßt, die bei 20° unter einem Druck von 50 Atm. standen. Die Temperatur wurde vorsichtig gesteigert. Hierdurch ist ein Druckanstieg bedingt. Der Moment, in dem dieser aufhört und ein Druckabfall einsetzt, wurde als Beginn der Reaktion angesehen. Dies war bei 405° und 180 Atm. der Fall. Die Temperatur wurde nun konstant gehalten. Der Versuch wurde nach einigen Stunden abgebrochen, als der Druck nicht mehr fiel (Kurvenbild II).

Kurvenbild II.



Bei der angewendeten Temperatur sollte Anilin durchaus beständig sein. Dagegen beginnt, wie Jpatiew und andere (siehe oben) für Anfangsdrucke zwischen 10 und 70 Atm. gezeigt haben, die Polymerisation des Äthylens für sich bei 325° und ist bei 350° bereits lebhaft. Es war also damit zu rechnen, daß Polymerisation des Äthylens stattgefunden hatte. Tatsächlich ist der beobachtete Druckabfall von etwa 19 Atm./St. hauptsächlich durch diese Reaktion bedingt. Die Gewichtszunahme der flüssigen Phase beträgt auf Anilin bezogen 42½ %. Es sind hierzu 53% des eingesetzten Äthylens verbraucht worden. Ein Drittel des flüssigen Produkts ist in verdünnter Salzsäure unlöslich, und nur ein ganz geringer Teil des Äthylens ist mit Anilin in Verbindung getreten. Es sieden nur 4—5 % der Basen höher als 200°.

Bemerkenswert ist, daß bei Gegenwart von Anilin die Temperatur, bei der die Polymerisation des Äthylens beginnt, heraufgesetzt wird. Bisher sind nur Fälle beschrieben, in denen durch Zusätze Erniedrigung dieser Temperatur erzielt wurde. Infolge dieses besonderen Umstandes haben die Kohlenwasserstoffe vielleicht eine andere Zusammensetzung als die unter anderen Bedingungen gewonnenen. Diese Frage wurde nicht untersucht, da mein Hauptinteresse den stickstoffhaltigen Reaktionsprodukten galt. Ich beschränkte mich darauf, bei den neutralen Produkten die in Tabelle 1 angegebenen Daten zu bestimmen. In Betracht zu ziehen war die Bildung aromatischer Kohlenwasserstoffe. Diese konnten einerseits aus Äthylen bezw. seinen Polymerisationsprodukten entstehen. Anderseits konnten sie, da Wasserstoff im Endgas gefunden wurde, aus Anilin unter Ammoniakabspaltung sich gebildet haben. Allerdings ist es nicht bekannt, daß diese Reaktion [1, 2]) bereits bei 400° vor sich geht. Da sich aber im Endgas geringe Mengen Ammoniak fanden, versuchte ich durch Einwirkung von Nitriergemisch aromatische Kohlenwasserstoffe nachzuweisen. Das Ergebnis war negativ.

[1]) F. Fischer, Gesammelte Abhandlungen 5, 424 (1920).
[2]) Meyer u. Tanzen, Ber. 46, 3198 (1913).

Tabelle 1.
Kohlenwasserstoffe aus Versuch 1.

Kp.°C	Menge i/g	n_D^{20}	d_4^{20}	M.G.	Analyse
(20—50/754 mm)	2,5	—	—	—	—
50—65	5,0	1,3819	0,6621		
65—80	1,3	1,3900			
80—100	4,5	1,4003	0,7000		
100—125	11,8	1,4090	0,7200	114	15,07% H 85,00% C
125—135	9,7	1,4189	0,7425		
135—150	7,0	1,4235	0,7495		
150—160	10,9	1,4300	0,7637	128	14,68% H 85,53% C
160—180	13,2	1,4400	0,7851		
180—190	9,0	1,4470	0,7980		
190—200	5,0	1,4513	0,8080		
200—215	13,4	1,4586	0,8222	183	13,96% H 86,00% C
215—225	4,0	1,4704	0,8424		
225—240	7,2	1,4785	0,8552		
120—170/10 mm	11,0	1,4902	0,8745	239	
	Sa. 115,5				

Ein Stoff von der Zusammensetzung C_nH_{2n} enthält:
85,62% C und 14,38% H.

Bei der Reaktion entsteht in geringer Menge ein stickstoffhaltiger kohliger Rückstand.

Die fraktionierte Destillation der Basen ergab, daß keine Basen mit niedrigerem Siedepunkt als Anilin entstanden sind. Zwischen 181 und 200° gingen 95—96% über. Die übrigen Basen sieden im Vacuum ohne Haltepunkt innerhalb eines großen Intervalls. Es hinterbleibt ein pechartiger Rückstand. Mit steigendem Siedepunkt nehmen Brechungsexponent und Dichte gegenüber Anilin ab, das Molekulargewicht nimmt zu (Tabelle 2). Die Ausbeute an Basen mit höherem Molekulargewicht als Anilin ist sehr schlecht. Sie beträgt nur etwa 5% der wiedergewonnenen

Basen. Unerwünscht sind außerdem die Polymerisation des Äthylens sowie die Entstehung von Wasserstoff, Ammoniak und Kohle. Geht man über die Reaktionstemperatur dieses Versuches hinaus, so wird das Ergebnis noch schlechter. Bei einem bei 470° durchgeführten Versuch hatte die flüssige Phase keine Gewichtszunahme erfahren. Die Kohleabscheidung war sehr stark. Der Druckabfall war rasch, dauerte aber nur drei Stunden. Während das Endgas aus dem bei 405° durchgeführten Versuch neben gesättigten Kohlenwasserstoffen 52,4 % ungesättigte Kohlenwassserstoffe und 12,8 % Wasserstoff enthielt, waren in diesem Falle nur 5,2 % ungesättigte Kohlenwasserstoffe und 3 % Wasserstoff darin enthalten. Das Gas bestand also fast nur aus gesättigten Kohlenwasserstoffen, wodurch die Reaktion zum Stillstand kam.

Tabelle 2.

Basen aus Versuch 1.

Kp.°C	Menge i g	n_D^{20}	d_4^{20}	M.G.
bis 181/756 mm	0,5			
181—184	300,0	1,5855		
184—186	2,9	1,5805	1,0152	112
186—195	2,1	1,5748	1,0072	110
195—200	1,1			
200—210	1,4			
85—100/10 mm	2,8	1,5594	0,9792	130
100—110	4,8	1,5557	0,9721	139
110—120	2,5	1,5578	0,9750	141
120—135	1,3			
135—140	0,9			
140—146	1,5	1,5574		
Rest	4,2			

Sa. 326,0

Trotz dem wenig günstigen Ergebnis wurden eine Reihe von Versuchen unter genauer Einhaltung der zuerst geschilderten Bedingungen durchgeführt, um soviel Material zu gewinnen, daß eine Untersuchung der basischen Reaktionsprodukte versucht werden konnte.

Es wurden insgesamt $3^1/_2$ kg Anilin durchgesetzt und 5 kg flüssiges Rohprodukt erhalten. Hierin waren geringe Mengen bei Zimmertemperatur gasförmiger Körper enthalten. Es wurde zwar Ammoniak, aber keine flüchtige Base gefunden. Der in 10-prozentiger Salzsäure lösliche Anteil wurde einer wiederholten fraktionierten Destillation unterworfen. Es zeigte sich, daß es auf diesem Wege nicht gelingt, einzelne der neuen Körper nennenswert anzureichern; dies gelang nur bei Anilin. 83 % der Basen siedeten zwischen 183 und 185° und waren reines Anilin. 91 % siedeten unter 200°. Es standen nun 226 g Basen mit höherem Siedepunkt als 200° zur Verfügung. Diese siedeten ziemlich gleichmäßig bis 250° im Vacuum des Kathodenlichts, wobei noch ein Rest verblieb. Auch in dem über 270° siedenden Anteil des in Salzsäure Unlöslichen befinden sich stickstoffhaltige Körper. Durch Waschen mit wässriger Säure gelang es nicht, den Stickstoffgehalt unter 3 % zu bringen [1]).

In Tabelle 3 sind die Molekulargewichte und Stickstoffgehalte der bedeutendsten Fraktionen zusammengestellt. Die vierte Spalte enthält den Wert $\frac{MG \cdot \%\, N}{14}$ also die Anzahl der Stickstoffatome im Molekül. Durch die Unsicherheit von $\pm$ 5 % bei der Molekulargewichtsbestimmung wird der Wert dieser Zahlen weiter beeinträchtigt. Die Tabelle zeigt, daß sich in der Hauptsache Körper mit einem Stickstoffatom im Molekül gebildet haben. Daneben müssen Verbindungen mit mehreren Stickstoffatomen entstanden

[1]) Nach einer privaten Mitteilung von Herrn Prof. F. Hofmann sind ihm Fälle bekannt, wonach die Entfernung der letzten Anteeil basischer Stoffe aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen nicht gelang.

Tabelle 3.
Versuche 3—11.

Kp. °C	M.G.	% N	$\frac{\text{MG.} \cdot \%\text{N}}{14 \cdot \text{Anzahl N}}$	Gehalt an Körpern mit 2 N	3 N	4 N
*) 235—240/750 mm	144	10,5	1,08	8%	4,0%	2,7%
115—120/8 mm	164	9,6	1,12	12	6,0	4,0
130—135	179	8,5	1,09	9	4,5	3,0
160—180	221	8,2	1,29	29	14,5	9,7
200—220	228	6,2	1,01	1	0,5	0,3
200—250/Kath.Vac.	271	7,0	1,36	36	18,0	12,0

*) M.G. und N-Gehalt in dieser Reihe sind das Mittel aus Tab. 4.

sein. Die weiteren Spalten zeigen, wie groß der Gehalt an 2-, 3-, 4-N-haltigen Körpern sein muß, um die gefundenen Stickstoffatomzahlen zu erreichen. Man kann ferner die Aussage machen, daß z. B. für die drei höchsten Fraktionen das Vorhandensein von 12, 15 bezw. 18 Kohlenstoffatomen im Molekül (bei einem Stickstoffatom) wahrscheinlich ist.

Bei der fraktionierten Destillation wurden größere Fraktionen zwischen 230 und 250° erhalten. Die größte Fraktion (235—240°) wurde einer Trennung in primäre, sekundäre und tertiäre Basen unterworfen. Die tertiären wurden mit Kaliumferrocyanid, die primären mit Metaphosphorsäure gefällt. Über das Ergebnis dieser Trennung gibt Tabelle 4 Auskunft. Unter Berücksichtigung des Molekulargewichtes berechnet sich für alle 3 Basen aus dem Stickstoffgehalt, der hier das beste Kriterium ist, eine Summenformel C_9H_xN.

Der tertiäre Anteil wurde mit Pikrinsäure gefällt. Durch häufiges Umkristallisieren konnten die Prikate von Chinolin und Chinaldin rein gewonnen werden. Durch Vergleich mit den Prikaten aus reinem Chinolin und Chinaldin wurden sie identifiziert.

Tabelle 4.

	g	%	Kp. des Hauptanteils	% N	% C	% H	M.G.
primäre Base	4,0	33	230—235°	10,6			143
sek. „	1,0	8	230—235°	10,3	79,9	10,1	150
tert. „	7,2	59	237—241°	10,7			140
		100					

Aus dem primären Anteil ließ sich ein schwerlösliches Sulfat ausfällen. Der Rest der Fraktion 235—240° und die benachbarten Fraktionen wurden in die Sulfate übergeführt und das schwerstlösliche herauskristallisiert; der Schmelzpunkt stimmte mit dem des ersten Sulfats überein. Aus $4^1/_2$ g dieses Sulfats mit konstantem Schmelzpunkt wurden 3 g einer primären Base gewonnen, deren Molekulargewicht, Stickstoffgehalt und Kochpunkt sie als 4-Amino-1-n-propylbenzol erscheinen lassen. Der Schmelzpunkt des Benzoylderivates stimmt mit den neuesten Angaben für diesen Körper überein.

Aus der Fraktion 215—220° versuchte ich das schwerlösliche Sulfat des 4-Amino-1-äthylbenzols abzuscheiden. Diese Base ist in dieser Fraktion jedoch nicht enthalten.

Der vorangehende Teil der Arbeit zeigt, daß die nichtkatalytische Alkylierung des Anilins mit Äthylen nicht mit befriedigendem Erfolg durchgeführt werden kann. Die Reaktion tritt erst bei einer Temperatur ein, die höher ist, als die des Beginns der Polymerisation des Äthylens. Die Hauptmenge des Äthylens wird deshalb polymerisiert. Die Ausbeute an höher molekularen Basen ist sehr gering. Diese haben sehr verschiedene Molekulargewichte und Kochpunkte. Zum Teil sind heterocyclische Basen entstanden. Eine Äthylierung des Anilins hat so nicht erzielt werden können.

Die katalytische Vereinigung von Anilin mit Äthylen unter Druck.

Um zu besseren Ergebnissen zu gelangen, mußte versucht werden, die Reaktion bei niedrigeren Temperaturen herbeizuführen. Die bisher über die Verwendung von Katalysatoren bei Reaktionen dieser Art vorliegenden Erfahrungen sind oben dargelegt. Im Hinblick auf die im Schlesischen Kohlenforschungsinstitut mit Borfluorid erzielten Ergebnisse wurde zunächst dieser Katalysator versucht.

Es wurde Anilin mit einem Zusatz von 5% Borfluorid versehen und Äthylen bis zu einem Druck von etwa 50 Atm. bei Zimmertemperatur aufgepreßt. Die Bombe wurde 10 Stunden auf 220—230° erhitzt. Als hierbei jeder Effekt ausblieb, wurde weitere 6 Stunden auf 310—320° erhitzt. Jetzt fand ein Druckabfall von durchschnittlich 1 1/3 Atm. St. statt, der sich in einer Gewichtszunahme des Einsatzes um 17% ausdrückte. Daß Ergebnis war, daß 85% der erhaltenen, salzsäurelöslichen Basen unterhalb 200° siedeten. In Bezug auf die Ausbeute an höher-molekularen Basen ist also ein allerdings geringer Fortschritt zu verzeichnen. In Tabelle 5 sind die Hauptdaten dieses und der folgenden Versuche dargestellt.

Es wurde nun ein Versuch mit Aluminiumchlorid unternommen. Wegen der oben geschilderten, im Vergleich zu der von Borfluorid heftigen Wirkung dieses Stoffes auf Äthylen unter Druck wurde in Anlehnung an die Versuche von Balsohn bei Atmosphärendruck gearbeitet. Anilin wurde mit 10% Aluminiumchlorid gemischt und es wurde auf dem siedenden Wasserbade unter Rühren Äthylen eingeleitet. Nach 7 Stunden konnte eine Gewichtszunahme nicht festgestellt werden. Das Anilin war gänzlich unverändert geblieben.

Beide Katalysatoren waren in geringerer als äquimolekularer Menge angewendet worden. Sie kristallisierten beim Erkalten als Anilin-Molekülverbindungen aus. Besseren Erfolg schien die Verwendung von Katalysatoren in mehr als

Tabelle 5.

Versuch Nr.	C_2H_4 und	Anfangsdruck Atm.	Höchstdruck Atm.	Rk-Temperatur °C	Rk-Dauer i. St.	Drnckabfall Atm./St.	Rohausbeute u. Gew.-Zunahme	Ausbeute an Basen % des einges. Anilins	Es sieden unter 200° %	Es sieden 200—250° %	Es sieden —250° 10 mm %	Rest %	Art der Aufarbtg.
12	Anilin BF_3	48	118	310—320	6	1 1/3	490 g 17 %	311 g 78 %	85	7	7	1	HCl und Aether
14	Anilin-Sulfit	52	148	275—280	5 1/2	30	590 g 13 %	145 g 38 %	37	19	25	19	NaOH, mit Aether extr.
15	salzs. Anilin	50	130	220 - 230	55	1/2	600 g 33 %	295 g 93 %	14	51	32	3	NaOH, Aceton
16	salzs. An. BF_3	50	108	220—230	27	2	620 g 38 %	294 g 93 %	18	55	25	2	NaOH, Aceton
17	salzs. An. HCl	55	130 (nachgef.)	230	20	6 1 1/3	700 g 78 %	215 g 67 %	–	39	53	8	HCl Aether extr.; NaOH, Äther
18	„	52	125 140 (270°)	220—230 (270)	3 3/4	6	580 g 29 %	223 g 70 %	55	38	7		NaOH, Dpf. Kolbenbruch
19	„	48	110	220—230	3 1/2	4	550 g 22 %	305 g 95 %	61	35	4		NaOH, Wasserdpf.
20	„	60 (abgel.)	248	220—230	4	5 1/2	560 g 25 %	335 g 104 %	36	58	6		NaOH, Wasserdpf.
21	„	56	135	220—230	6 1/2	6	650 g 45 %	284 g 90 %	7	74	17	2	HCl, als Salz abgetr.
22	salzs. An. KJ, HCl	56	133	220—230	6 1/2	6	700 g 52 %	353 g 110 %	4	82	12 (—170)	2	NaOH, Wasserdpf.

äquimolekularer Menge zu versprechen. Für die Anwendung in großen Mengen schien mir Borfluorid weniger in Frage zu kommen als die unter den oben besprochenen Katalysatoren genannten anorganischen Säuren. Diese bilden jedoch mit Anilin meist schwer-schmelzbare Salze.

Das niedrigst-schmelzende Salz des Anilins ist das Anilinsulfit (F. 60°). Mit Rücksicht auf diese Eigenschaft wurde ein Versuch mit diesem Salze gemacht. Unter einem Anfangsdruck von 62 Atm. erhitzt reagierte das Salz erst bei 270°. Jetzt war der Druckabfall allerdings sehr rasch (30 Atm./St.). Die Gewichtszunahme betrug 13%. Es war weitgehende Verkohlung eingetreten und 65% des eingesetzten Anilins wurden in Form eines schwarzen Gruses zurückerhalten. 38% des eingesetzten Anilins wurden als basische Produkte gewonnen, von denen 37% unter 200° siedeten. In der Bombe hatte sich Schwefeleisen abgeschieden. Infolge dieses ungünstigen Ergebnisses wurden weitere Versuche mit Anilinsulfit nicht durchgeführt.

Das Salz des Anilins mit einer anorganischen Säure, das den nächst-niedrigen Schmelzpunkt hat, ist das Anilinhydrochlorid (F .198°). Das Hydrobromid sowie das Hydrojodid beginnen bei etwa 230° zu sublimieren und zersetzen sich bei höheren Temperaturen. Versuche ergaben, daß Gemische von salzsaurem mit bromwasserstoff-bezw. jodwasserstoffsaurem Anilin keinen niedrigeren Schmelzpunkt haben als das salzsaure Anilin (Mischkristallbildung).

Die folgenden Versuche wurden daraufhin mit salzsaurem Anilin durchgeführt. Zunächst wurde ein zylindrisches 250 ccm fassendes Hochdruckgefäß (Ullmannrohr) benutzt, das geschüttelt werden mußte. Diese Versuche konnten in apparatischer Hinsicht nicht befriedigen. Sie zeigten jedoch, daß bei 220—230°, also 20—30° über dem Schmelzpunkt des salzsauren Anilins ein langsamer Druckabfall beobachtet werden kann, und dienten dazu, bei der Aufarbeitung des jetzt eisenhaltigen Reaktionsproduktes Erfahrungen zu sammeln. Im folgenden wurde wieder im Drehautoklaven

von 3,75 l Inhalt gearbeitet. Der Anfangsdruck betrug wie früher schon etwa 50 Atm.

Wurde salzsaures Anilin mit Äthylen erhitzt, so wurde bei 220—230° ein Druckabfall konstatiert, der jedoch nur $^1/_2$ Atm./St. betrug. Der Versuch wurde über 55 Stunden ausgedehnt. Das eingesetzte Gut hatte eine Gewichtszunahme um 35% erfahren. Von den erhaltenen Basen siedeten nur 14% unter 200°. Zwischen 200 und 250° siedeten 51%, höher siedeten 35%. Es ist insofern ein Erfolg zu verzeichnen, als jetzt die Hauptmenge des Anilins in höher siedende Basen übergeführt ist. Anderseits verläuft die Reaktion zu langsam. Um diesen Mangel zu beseitigen und womöglich die Reaktionstemperatur weiter zu erniedrigen, ging ich dazu über, einen Zusatz von Borfluorid bezw. Salzsäure zu machen.

Ein Zusatz von Borfluorid konnte die Reaktionstemperatur nicht herabsetzen, wohl aber die Geschwindigkeit des Druckabfalls auf 2 Atm./St. erhöhen. Die Gewichtszunahme des Einsatzes betrug 38% nach 27 Stunden Versuchsdauer. 18% der Basen siedeten unter 200°, 56% von 200—250°, 25% darüber bis 250° bei 10 mm.

Ein Zusatz von Chlorwasserstoff vermochte die Reaktionstemperatur ebensowenig zu erniedrigen. Die Geschwindigkeit des Druckabfalls stieg weiter, sie betrug zunächst 6 Atm./St. während 5 Stunden, später $1^1/_2$ Atm./St. Nach 20 Stunden war eine Gewichtszunahme von 78% eingetreten. Von den erhaltenen Basen siedeten unter 200° nichts, bis 250° 39% und zwischen 250° bei Atmosphärendruck und 250° bei 10 mm 53%.

Änderung der Reaktionsdauer brachte eine Verschiebung zwischen niedrig und hoch siedenden Basen. Wurde z. B. die ebenso angesetzte Reaktion nach $3^1/_2$ Stunden unterbrochen, so war die Gewichtszunahme 22%. Von den Basen siedeten 61% unter 200°, zwischen 200 und 250° 35%. Als Rest blieben 4%, die einen höheren Siedepunkt haben.

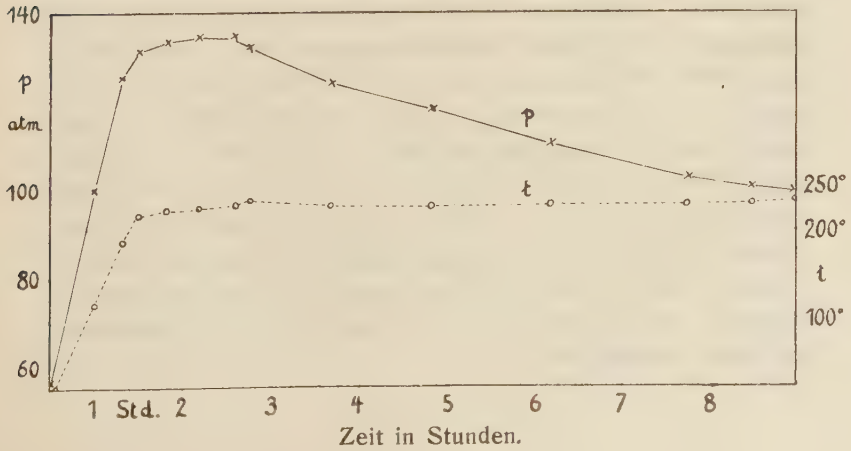
Nach einer Reaktionsdauer von 4 Stunden betrug die Gewichtszunahme 25 %. In den genannten Intervallen siedeten 36, 58 und 6 % der Basen.

Wurde endlich eine Reaktionsdauer von $6^1/_2$ Stunden eingehalten, so war bei gleicher Geschwindigkeit des Druckabfalls die Gewichtszunahme 45 %. Bis 200° siedeten 7 % der Basen, zwischen 200 und 250° 74 % und darüber bis 250° bei 10 mm 17 %. In diesem Fall sieden also $^3/_4$ der Reaktionsprodukte innerhalb 50°.

Der Einfluß der Reaktionsdauer äußert sich darin, daß bei kurzer Erhitzungsdauer die verhältnismäßig niedrig siedenden Körper überwiegen, so daß unter Umständen noch viel Anilin übrig bleibt, während bei langer Erhitzungsdauer Körper mit höherem Siedepunkt entstehen. Der zuletzt angeführte Versuch kommt dem Ziel am nächsten. Bei der Aufarbeitung zeigte sich, daß alles Anilin umgesetzt ist. Die Reaktionsprodukte sieden verhältnismäßig einheitlich und niedrig. Der Verlauf dieses Versuchs ist in Kurvenbild III wiedergegeben.

Unter genauer Einhaltung der zuletzt genannten Bedingungen wurde ein Versuch mit einem Zusatz von Kaliumjodid durchgeführt. Im Hinblick auf die größere Reaktionsfähigkeit der Alkyljodide gegenüber den Chloriden wurde eine Beschleunigung des Druckabfalls erwartet. Diese war jedoch nicht zu bemerken. Die Gewichtszunahme war etwas

Kurvenbild III.



höher und von den gewonnenen Basen siedeten jetzt 82% zwischen 200 und 250° bei Atmosphärendruck. Der Unterschied im Ergebnis ist nicht so groß, daß man bestimmte Schlüsse ziehen könnte. Er kann ebensogut durch unbeabsichtigte Abweichungen in den Versuchsbedingungen bedingt sein.

Bei der Aufarbeitung der Produkte wurden verschiedene Wege eingeschlagen. Die Destillation mit Wasserdampf, die am leichtesten die Trennung von den dem Rohprodukt beigemengten Eisensalzen bewirkt, wurde erst angewandt, als die Ausbeute an niedrig siedenden Produkten stieg, und sich mein Interesse auf diese konzentrierte. Inzwischen war auch erkannt worden, daß Kohlenwasserstoffe bei der Reaktion, wenn überhaupt, so nur in ganz geringem Ausmaße entstehen. Die in wässriger Säure nicht löslichen Anteile sind stickstoffhaltig. Daraufhin wurde die Trennung in säurelösliche und säureunlösliche Anteile unterlassen. Die mit Wasserdampf übergehenden Öle waren alle in Salzsäure restlos löslich.

Erwähnung verdient noch, daß beim Alkalischmachen des Rohprodukts aus den Versuchen mit salzsaurem Anilin und im Anfang der darauf folgenden Wasserdampfdestillation Ammoniak auftritt.

Eine Möglichkeit, das Anilin von den höher molekularen Basen zu trennen, wurde darin gefunden, daß beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die Chloroformlösung der Basen das Anilinhydrochlorid sehr rein ausgefällt wird. Diese Methode wurde auf das Produkt aus einem der Versuche mit kurzer Reaktionsdauer angewandt. Die übrigen Basen wurden in die Sulfate übergeführt. Das schwerstlösliche Sulfat wurde durch Umkristallisieren rein gewonnen. Aus ihm wurde eine primäre Base freigemacht, die sich nach Siedepunkt, Molekulargewicht, Stickstoffgehalt und nach den Schmelzpunkten der Acetyl-, Benzoyl- und Harnstoffderivate als 4-Amino-1-äthylbenzol darstellt. Sie wurde mit der auf anderem Wege dargestellten Base identifiziert.

Es war somit erwiesen, daß unter diesen Bedingungen Äthylierung stattgefunden hat, und es wurden nun die Basen aus dem an vorletzter Stelle beschriebenen Versuch untersucht. Nach Hinsberg [1]) wurde mit p-Toluolsulfochlorid die Trennung in primäre, sekundäre und tertiäre Basen durchgeführt. Es wurden 69 g primäre, 59 g sekundäre und 18 g tertiäre Basen gewonnen. Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die Verseifung der Sulfamine nicht quantitativ die Basen zurückgewinnen läßt, ergibt sich, daß tertiäre Basen nur in geringer Menge entstehen; in der Hauptsache bilden sich primäre Basen, also kernsubstituierte Produkte. Unter diesen überwiegt wieder das p-Aminoäthylbenzol, dessen charakteristisches Sulfat in allen Fraktionen des primären Anteils gefunden wurde. Aus dem sekundären Anteil wurde Monoäthylanilin als saures Oxalat isoliert. Im tertiären Anteil ist Diäthylanilin nicht enthalten. Das Verhältnis von Molekulargewicht und Siedepunkt ließ das Vorhandensein von Chinolin und Chinaldin vermuten. Die Abwesenheit dieser Körper ergibt sich jedoch daraus, daß die betreffenden Basen sich weder mit Phalsäureanhydrid zu Chinophtalon kondensieren lassen, noch schwerlösliche Pikrate bilden.

Zu Vergleichszwecken wurde unter möglichst genauer Einhaltung der Vorschrift von Benz [2]) p-Aminoäthylbenzol durch Erhitzen von Anilin mit Alkohol und Chlorzink dargestellt. Abweichungen von der Vorschrift sind in der Art des Gefäßes und in der Größenordnung des Versuchs zu sehen. Die von Benz genannte Ausbeute von 20 und 40% des eingesetzten Anilins wurde nicht erreicht. Bei 235° wurde die Destillation der Basen wegen beginnender Zersetzung abgebrochen. Auch wurde, da es auf die Herstellung eines ganz reinen Produktes ankam, nur die zwischen 210

[1]) O. Hinsberg, B. 23, 2962 (1890).

[2]) Benz, B. 15, 1646 (1882). cf. Willgerodt u. Bergdolt A. 327 286 (1903).

und 220° übergehende Fraktion mit Schwefelsäure gefällt und das Sulfat zweimal aus Wasser umkristallisiert. So wurden aus 300 g Anilin nur 23 g reine Base vom Siedepunkt 214—217° gewonnen.

Die Aufarbeitung des mit Äthylen unter Zusatz von Kaliumjodid durchgeführten Versuchs geschah durch Fällen der zwischen 200 und 250° siedenden Basen mit Schwefelsäure. Das Sulfat wurde durch digerieren mit Alkohol gereinigt. Die Hälfte der daraus erhaltenen Base ging in den Vor- und Nachlauf. Zwischen 214 und 217° siedeten 38 g. In diesem Falle war ich von 450 g salzsaurem Anilin, entsprechend 320 g Anilin ausgegangen. Die Ergebnisse beider Methoden sind also durchaus vergleichbar.

Zuſammenfaſſung.

Um Äthylen mit Anilin ohne Anwendung von Katalysatoren zur Reaktion zu bringen, ist es nötig, zu einer Temperatur von 405—410° vorzuschreiten. Die Anwendung noch höherer Temperaturen verbietet sich durch die sehr starke Kohleabscheidung. Auch bei 410° bekommt man nur etwa 5% Basen mit höherem Molekulargewicht. Die Hauptmenge des Anilins bleibt unverändert. Die höhermolekularen Reaktionsprodukte stellen ein sehr komplexes Gemisch vieler Basen dar, deren Siedepunkt bis 250° im Vacuum des Kathodenlichts und noch höher liegt. Das Molekulargewicht steigt bis etwa 270. Identifiziert wurden Chinolin, Chinaldin und 4-Amino-1-n-propylbenzol. Das Anilinmolekül hat in diesen Körpern eine Vergrößerung um 3 bezw. 4 Kohlenstoffatome erfahren. Ein Äthylierungsprodukt wurde nicht gefunden. Die Hauptmenge des Äthylens dient nicht zur Vergrößerung des Anilinmoleküls, sondern wird durch Polymerisation verbraucht. Beachtung verdient der Umstand, daß die Temperatur der Äthylenpolymerisation um etwa 60° heraufgesetzt wird.

Durch Anwendung von salzsaurem Anilin gelingt es, bei 220—230° die Reaktion herbeizuführen. Zusätze von Borfluorid oder besser Chlorwasserstoff beschleunigen die Reaktion. Beim Einhalten einer bestimmten Reaktionsdauer gelingt es, alles Anilin umzusetzen, während 80% des Reaktionsprodukts innerhalb 50° (zwischen 200 und 250°) sieden. Einem Zusatz von Kaliumjodid kann eine bestimmte Wirkung nicht zugeschrieben werden. Unter den genannten Bedingungen gelangt man zu äthylierten Produkten. Die Bildung primärer, kernäthylierter Basen wird bevorzugt. Es werden beträchtliche Mengen p-Aminoäthylbenzol gefunden. Daneben finden sich sekundäre Basen, unter denen das Monoäthylanilin nachgewiesen wurde. Der tertiäre Anteil ist gering. Er enthält weder Chinolin noch Chinaldin. Die Bildung von p-Aminoäthylbenzol wird soweit bevorzugt, daß diese Methode ebenso gut wie das bisher übliche, von Äthylakohol ausgehende Verfahren zur Darstellung dieses Körpers dienen kann.

Diese Ergebnisse im Verein mit den in der Einleitung mitgeteilten Tatsachen legen folgende Betrachtung nahe. Die nichtkatalytische Polymerisation des Äthylens unter in weiten Grenzen variierendem Anfangsdruck beginnt erst bei 350°. Diese Temperatur stimmt mit der Temperatur des Beginns der thermischen Umwandlung des Äthylens überein. Auch die Vereinigung des Äthylens mit organischen Verbindungen ist ohne Anwendung von Katalysatoren nur oberhalb dieser Temperatur erreicht worden. In unserem Falle wird der Beginn der Reaktion durch eine spezifische Wirkung des Anilins auf etwa 410° festgelegt. Wie für die Äthylenpolymerisation ist für die Vereinigung mit organischen Verbindungen anzunehmen, daß das Äthylen durch thermische Einflüsse Propylen und Butylen bildet, deren viel größere Reaktionsfähigkeit hervorgehoben wurde. Diese sind es nun, die der Polymerisation bezw. Kondensation unterliegen.

Oberhalb der Temperatur des Beginns der thermischen Umwandlung des Äthylens besteht also keine Aussicht, zu

äthylierten Produkten zu gelangen. Gelingt es durch Anwendung von Katalysatoren unterhalb dieser Temperatur zu bleiben, so findet Äthylierung statt.

Die Wirkung des Chlorwasserstoffs als Katalysator ist nicht ohne weiteres zu übersehen. Das Reaktionsprodukt enthielt immer auf Kosten des Druckgefäßes große Mengen von Eisenchloriden, während das Endgas in keinem Falle Salzsäure, wohl aber Wasserstoff enthielt. Es ist bekannt, daß die Reaktion $Fe + 2\,HCl = Fe\,Cl_2 + H_2$ bei 285° in merklichem Umfang stattfindet [1]). Dabei bilden sich geringe Mengen Ferrichlorid [2]). Dieses katalysiert die Bildung von Äthylchlorid aus Äthylen und Chlorwasserstoff [3]). Es ist also mit dem Vorhandensein von Äthylchlorid zu rechnen, wenn es auch nicht gelang, dieses im Endgas nachzuweisen. Am Stickstoff des Anilins bietet sich dem Äthylchlorid ein Angriffspunkt. Da am Stickstoff alkylierte Produkte nachgewiesen sind, die sich bekanntlich [4]) bei den Versuchsbedingungen in kernalkylierte Körper verwandeln, ist ihr Auftreten als erste Phase der Reaktion anzusehen. Über die Frage, ob bei der Wanderung des Alkyls intermediär Abspaltung von Halogenalkyl stattfindet oder ob es sich um eine intramolekulare Umlagerung handelt, sind in neuerer Zeit von verschiedenen Seiten Beiträge geliefert worden [5]). Diese Frage steht hier jedoch nicht zur Diskussion.

Es war wünschenswert, Versuche unter Ausschaltung des Eisens vorzunehmen. Meine Bemühungen um ein silberplattiertes oder galvanisch versilbertes Druckgefäß waren aber erfolglos. Eine Plattierung konnte bei den im Institut vorhandenen Verschlußarten der Bomben nicht angebracht werden. Die elektrolytische Versilberung mißlang, da die

[1]) K. A. Hofmann, Hartmann und Nagel, B. 58, 816 (1925).
[2]) Kohn-Abrest, Bl. (4) 5, 773 (1909).
[3]) D. R. P. 485434 (I. G.).
[4]) A. W. Hofmann, B. 5, 720 (1872).
[5]) Beckmann, B. 55, 852 (1922).
Hickinbottom, Soc. 1927, 64; 1930, 1566; 1931, 1281.
Hey, Soc. 1931, 1581.

Bombe stark korrodiert war und ihr Bau es bei den vorhandenen Mitteln nicht gestattete, sie auszudrehen oder auf andere Weise einwandfrei für die Galvanostegie herzurichten. Andere Methoden der Auskleidung kamen wegen der Eigenart der Verschlüsse, wegen des Vorhandenseins enger Bohrungen und wegen der mechanischen Beanspruchung im Betrieb nicht in Frage. Ich konnte also nur unter den geschilderten Bedingungen arbeiten.

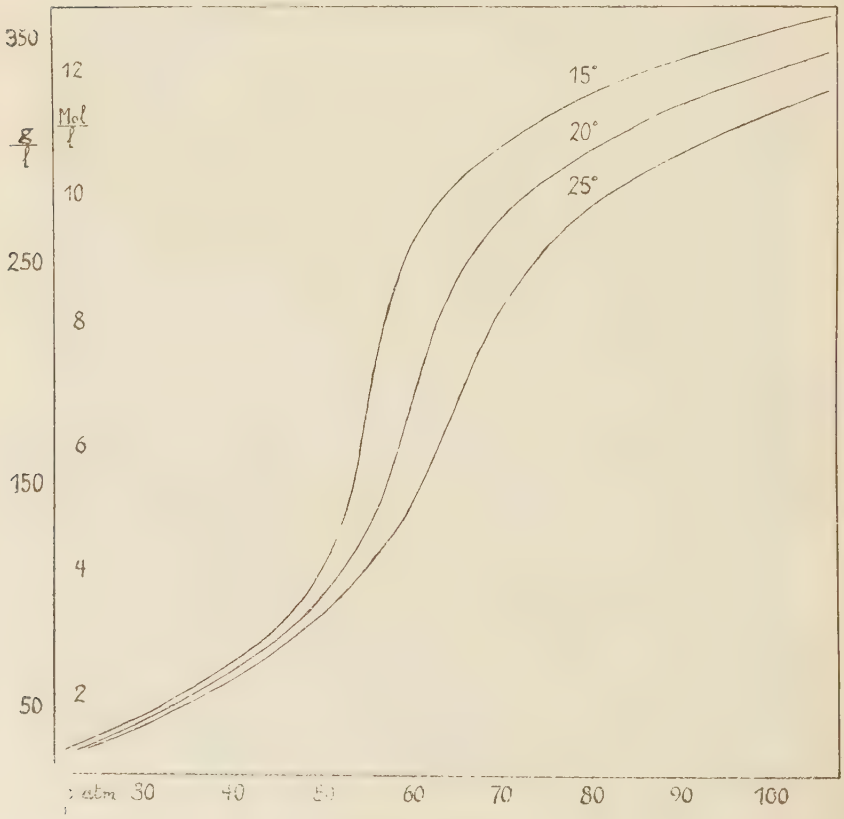
Experimenteller Teil.

Zur Anwendung kamen Hochdruckgefäße aus Chromnickelstahl für Drucke bis zu 300 Atm. und Temperaturen bis zu 500°. Im allgemeinen wurde eine um ihre Längsachse horizontal drehbare, durch Gas geheizte Bombe von 3725 ccm Inhalt verwendet, die einen eingeschliffenen Kegelverschluß trägt. Zu einigen Versuchen diente ein zylindrisches Rohr (Ullmannrohr) von 250 ccm Inhalt, das durch einen Kupferring gedichtet wurde. Beide Gefäße sind mit einem zentral im Verschlußkopf angebrachten Hohlstutzen versehen, in den ein Thermoelement eingeführt wird. Außerdem befindet sich im Kopf eine Bohrung, die durch einen Stutzen zum Manometer führt. In der großen horizontal rotierenden Bombe erreicht die flüssige Phase diese Bohrung nicht, obwohl sie nahezu die ganze Innenfläche der Bombe benetzt. Um die Berührungsfläche zwischen der flüssigen und gasförmigen Phase im Ullmannrohr möglichst groß zu gestalten, wurde dieses schräg gestellt und samt dem elektrischen Ofen, der es heizte, geschüttelt. Hierbei kam es regelmäßig zu einer Verstopfung der Manometerbohrung durch emporgeschleudertes geschmolzenes salzsaures Anilin, das an dem die Wärme stärker ausstrahlenden Kopf des Rohres erstarrte. Aus diesem Grunde sah ich bald von der Benutzung dieses Gerätes ab.

Bei den Versuchen wurden in angemessenen Zeitabständen Temperatur und Druck abgelesen. Für zwei Versuche ist der Verlauf von Temperatur und Druck in Abhängigkeit von der Zeit graphisch dargestellt (s. o.).

Die Bestimmung der Menge des bei den Versuchen eingesetzten Äthylens bietet Schwierigkeiten. Die Kompressibilität des Äthylens, das bei Raumtemperatur in die Bombe gepreßt wurde, also bei Temperaturen, die der kritischen (10°) benachbart sind, ist sehr groß. Die im Tabellenwerk von Landolt-Börnstein enthaltenen Werte vom Amagat ha-

Kurvenbild IV: Die Kompressibilität des Äthylens.
Nach Danneel und Stoltzenberg, Z. Ang. 42, 1121.



ben kürzlich durch Danneel und Stoltzenberg [1]) eine Ergänzung erfahren. Kurvenbild IV zeigt, daß bei Temperaturen zwischen 15 und 20° und Drucken von 50 Atmosphären und mehr nur bei sehr genauer Messung von Temperatur und Druck auf die Menge des Äthylens geschlossen werden kann. Der Anfangsdruck mußte aber von dieser Größenordnung sein, weil möglichst viel Äthylen angewandt werden sollte, ohne beim Erhitzen übermäßig hohe Drucke zu bekommen. Der kritische Druck des Äthylens beträgt 51 Atm. An kalten Tagen ist es vorgekommen, daß das Äthylen in der Bombe flüssig wurde.

Das Gas wurde aus einem Gasometer durch Trockentürme in einen vierstufigen Kompressor gesaugt und in die Bombe gedrückt. Welche Temperatur das Gas im Kompressor und welche es beim Einströmen in die Bombe annimmt, kann nur geschätzt werden. Die endgültige Einstellung auf Zimmertemperatur und auf konstanten Druck dauert sehr lange (Danneel) und konnte nicht abgewartet werden. Immer war nach dem Einfüllen ein Gang des Manometers festzustellen. Die Genauigkeit der Manometer mit einem Meßbereich bis 500 Atm. kann nur auf etwa 5 Atm. angenommen werden. Für das Aufpressen von Borfluorid und Chlorwasserstoff wurde ein besonderes Manometer mit kleinerem Meßbereich aufgesetzt.

Um das Äthylen in der 95 kg schweren Bombe hinreichend genau zu wägen, stand keine geeignete Waage zur Verfügung.

Die Bestimmung der Gasmenge bei Atmosphärendruck durch Ablesen des Standes des Gasometers vor dem Komprimieren und nach dem Rückströmen des Gases aus dem Kompressor war nicht möglich. Es handelt sich jedesmal um mehrere hundert Liter und der Querschnitt des Gasometers war zu groß. Es wurde versucht, mit zwei Gasuhren das Gas auf dem Wege zum und vom Kompressor zu messen.

---

[1]) Z. Ang. 42, 1121 (1929).

Dies scheiterte jedoch daran, daß es unter zu hohem Druck aus dem Kompressor zurückströmte.

So mußte ich mich damit begnügen, die eingesetzte Menge Äthylen aus dem Inhalt der Bombe abzüglich Füllung und dem abgelesenen Druck annähernd zu bestimmen. Unberücksichtigt bleibt dabei das unbekannte Lösungsvermögen des Anilins für Äthylen. Auch aus der Gewichtszunahme des flüssigen bezw. festen Reaktionsproduktes ergibt sich nur ein angenäherter Wert für den Äthylenverbrauch. Das Rohprodukt wird nicht quantitativ aus der Bombe herausgeholt und enthält unter Umständen beträchtliche Mengen Eisen.

Versuch 1.

Die Bombe wurde mit 400 g Anilin (4,3 Mol.) beschickt (392 ccm). Für Äthylen stehen zur Verfügung 3333 ccm. Es wurde mit Äthylen ausgespült und dann bei 20° 50 Atm. aufgepreßt. Nach Danneel entspricht dies 333 g Äthylen (11,9 Mol.). Über den Verlauf der Reaktion siehe Kurvenbild II. Der Enddruck des Gases bei 20° betrug 13 Atm. Das Gas roch lauchartig und nach Ammoniak, es bläute rotes Lackmuspapier und wurde durch eine Waschflasche mit Salzsäure in einen Gasometer abgelassen. Es wurden 60 l aufgefangen. Die Gasanalyse, ausgeführt in der Apparatur nach Ott [1]) ergab:

ungesättigte Kohlenwasserstoffe : 52,4%; H_2 : 12,8%,
Methan und Homologe : 33,4%; N_2 und CO : 1,3%.

Aus der Waschsäure wurden 0,446 g Ammonchlorid erhalten. An flüssigem Produkt wurden 570 g aus der Bombe gegossen.

Die Flüssigkeit war rotbraun, enthielt etwas ausgeschiedene Kohle und hatte denselben Geruch wie das Gas. Zunächst wurde sie bei Atmosphärendruck destilliert. Bei 35—40° entwickelten sich geringe Gasmengen, die in der mit Eiskochsalz gekühlten Vorlage nicht kondensiert wurden. An die Vorlage war eine mit Salzsäure beschickte

[1]) Gas- und Wasserfach 69, 289 (1926).

Waschflasche angeschlossen. Beim Eindampfen verblieb ein kaum sichtbarer Rückstand. Bei 44° kamen die ersten kondensierbaren Dämpfe. Die Destillation wurde bei 200° unterbrochen und im Vakuum bei 12 mm fortgesetzt. Der geringe Rückstand wurde der Wasserdampfdestillation unterworfen. Er enthielt jedoch keine flüchtigen Anteile, auch durch heiße Säure ging nichts in Lösung. Es hinterblieb ein schwarzer Lack der vom Kolben nicht zu trennen war. Tabelle 6 gibt Aufschluß über diese erste Destillation.

Tabelle 6.
Versuch 1.

Kp. C°	Menge g	Leichte Schicht, darunter schwere Schicht ccm	Nach der Trennung durch HCl		
			Kohlenwasserst. ccm	Kohlenwasserst. g	Basen g
44—100/ 756 mm	28,5	40,5 1,0	39,5		
100—160	44,0	45,75 10,75	45,5	60	11
160—178	81,0	38,0 52,0	45,0	34	53
178—184	143,0	17 130	29,0	21	117
184—190	135,0	7 130	15,0	12	119
190—200	58,0	5 57	9,0	6	50
85-120/ 12 mm	10,0	11,3			
100—130	7,5	9			
130—170	19,0	21		15	13
170—180	3,5	4			
				148	363

Alle Fraktionen bestanden aus zwei Schichten, von denen die leichte wesentlich aus Kohlenwasserstoffen, die schwere aus Basen bestand. Die farblosen niedrig sieden-

den Fraktionen bestanden in der Hauptsache aus Kohlenwasserstoffen, während die gelben hochsiedenden nur wenig davon enthielten. In der Fraktion 160—178° wurden je 5 ccm der leichten und der schweren Schicht mit Salzsäure behandelt und festgestellt, daß die leichte 8% Basen, die schwere 10% Kohlenwasserstoffe enthielt.

Zur Trennung in basische und neutrale Bestandteile wurde in graduierten Schüttelzylindern mit 10%iger Salzsäure unter Kühlen geschüttelt (Kongopapier). Die hohen Fraktionen neigten besonders zur Schmierenbildung, die wässrige Schicht konnte nur durch ein feuchtes Filter abgetrennt werden. Die neutralen Anteile wurden nochmals mit Salzsäure, dann mit Wasser gewaschen und mit Pottasche getrocknet. Von der rotgefärbten salzsauren Lösung der Basen wurden im Vacuum einige ccm abdestilliert. Kohlenwasserstoffe wurden hierbei jedoch nicht erhalten. Durch Kalilauge wurden die Basen freigemacht, sie wurden abgetrennt und mit Ätzkali getrocknet. So wurden 148 g Kohlenwasserstoffe und 363 g Basen in 6 Anteilen erhalten (Tabelle 6).

Die Kohlenwasserstoffe wurden dreimal fraktioniert, wobei jede Fraktion für sich zu Ende fraktioniert wurde. Tabelle 1 enthält das Ergebnis sowie Angaben über Dichte, Brechungsexponent aller und Molekulargewicht und Analyse einiger Fraktionen. Die Fraktionen 60—80° und 80—100° reagierten nicht mit Nitriergemisch.

Die Basen wurden in derselben Weise wie die Kohlenstoffe dreimal fraktioniert. Das Ergebnis ist in Tabelle 2 wiedergegeben. Hier finden sich auch Angaben über Dichte, Brechungsexponent und Molekulargewicht. Die größte der Fraktionen mit höherem Siedepunkt als Anilin (100—110° bei 10 mm) gab mit Jodkalium, Kaliumferrocyanid und Kaliumquecksilberjodid Fällungen, was auf das Vorhandensein tertiärer evtl. heterocyclischer Basen hinweist.

Analysen an Kohlenwasserstoffen (Tabelle 1).

Fraktion	Einwage	Gef. H_2O	Gef. CO_2	% H	% C
100—125°	0,0957 g	0,1289 g	0,2983 g	15,07	85,00
150—160°	0,1437	0,1885	0,4506	14,68	85,53
200—215°	0,1447	0,1807	0,4563	13,96	86,00

Molekulargewichtsbestimmungen. Kohlenwasserstoffe (Tabelle 1).

Fraktion	Einwage	Benzol	Depression	MG
100—125°	0,1035	17,10	0,271	114
150—160	0,1145	17,10	0,266	128
200—215	0,1010	17,30	0,163	183
120—170/10 mm	0,1427	17,30	0,176	239

Basen (Tabelle 2).

184—186°	0,1552	17,13	0,413	112
186—195	0,1234	17,33	0,330	110
85—100/10 mm	0,1058	17,33	0,240	130
100—110 „	0,0857	17,33	0,182	139
110—120 „	0,0721	17,33	0,151	141

Versuch 2.

Der Versuch wurde wie Versuch 1 angesetzt, jedoch bei 470° durchgeführt. Der Druck fiel innerhalb 3 Stunden von 190 auf 115 Atm. Dann fiel der Druck nicht mehr. Nach 5 Stunden wurde abgebrochen. Das Restgas bläut Lackmuspapier.

Gasanalyse:

Ung. KW. 5,2%, H_2 3,0%, Methan und Homologe 90,8%. N_2 und CO 1%. Dichtebestimmung $d_{24} = 0{,}9191$ (Luft = 1).

Die flüssige Ausbeute beträgt 400 g. Die Kohleabscheidung ist sehr stark.

Versuche 3 bis 11.

In diesen 9 Versuchen wurden $3^1/_2$ kg Anilin umgesetzt. Es wurde wie bei Versuch 1 verfahren, die Reaktion verlief durchaus gleichartig. Die Dauer des Anheizens wurde von 4 Stunden bei Versuch 1 auf die Hälfte herabgesetzt. Nach dem Erkalten der Bombe wurde das Gas durch eine Waschflasche mit Salzsäure und eine Gasuhr abgelassen. Im Mittel betrugen:

der Anfangsdruck	50,6	Atm.
der Höchstdruck	187	„
die Reaktionstemperatur	412°	
die Dauer der Reaktion	4,7	Std.
der Enddruck bei Reaktionstemperatur	83	Atm.
der Enddruck bei Raumtemperatur	13	„
die Ausbeute an flüssigen Produkten	588	g
die Ausbeute an gasförmigen Produkten	48 l, 760	mm.

Insgesamt wurden 5035 g einer braunen Flüssigkeit erhalten, die nach Ammoniak und Lauch roch und aus der sich Kohle absetzte. Diese Flüssigkeit wurde in eine kupferne Blase gefüllt. Der verschraubte Deckel wurde mit Asbestwasserglas gedichtet. Es wurde eine Kolonne aufgesetzt; nach einem absteigenden Kühler waren angebracht: eine Flasche, ein Kolben in Eiskochsalzmischung, zwei Waschflaschen mit 10%iger Salzsäure und zwei mit flüssiger Luft gekühlte Vorlagen.

Zu Beginn der Destillation fand wieder Gasentwicklung statt, in den Waschflaschen bildeten sich Nebel. Als die ersten Tropfen sich am Thermometer kondensierten, zeigte dieses 25°. Es wurde unterbrochen, als das Thermometer auf 105° gestiegen war. In der ersten Flasche hatten sich 473 g einer farblosen Flüssigkeit kondensiert. Die in Eiskochsalz gekühlte Vorlage enthielt 37 g einer farblosen, sehr leicht beweglichen, nach Ammoniak riechenden Flüs-

sigkeit. Der Kolben platzte über Nacht im Eisschrank. In der ersten in flüssiger Luft gekühlten Vorlage hatten sich 23 g kondensiert, in der zweiten nichts. Die Vorlage wurde an einen Gasometer angeschlossen und durch die Zimmerluft erwärmt. Zunächst war das Kondensat fest, es begann bald zu schmelzen, bei — 150° begann das Sieden. Ein Halten des Thermometers war nicht zu bemerken, so daß auf das Vorhandensein eines bestimmten flüchtigen Kohlenwasserstoffes nicht geschlossen werden konnte. Bei + 1° waren noch etwa $^1/_3$ der Flüssigkeit vorhanden. Im Gasometer hatten sich 9 Liter Gas gesammelt, bei 20° waren noch einige Tropfen in der Vorlage, der Gasometer enthielt jetzt $11^3/_4$ Liter Gas. Ein Teil des Gases kondensierte sich und schwamm als Ölschicht auf der Gasometerflüssigkeit. Die Dichte des Gases wurde nach Bunsen-Schillings bei 18° zu 1,396 bestimmt (Luft = 1).

Die Destillation aus der Kupferblase wurde bis 170° fortgesetzt. Es gingen weitere 721 g über. In der Vorlage bildeten sich zwei Schichten. Die Blase wurde nun entleert, die ausgegossene Flüssigkeit wurde filtriert. Es blieben 70 g einer pechartigen Masse auf dem Filter. Diese wurde mit Salzsäure, die zum Ausspülen der Vorratsgefäße und der Blase gedient hatte, geschüttelt. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen im Exsikkator über Ätzkali blieben 42 g Kohle, die nach der qualitativen Probe stickstoffhaltig war.

Die drei Anteile: Kp bis 105° 473 g
Kp 105—170° 721 g
Rest Kp über 170° 3630 g Sa.4824 g

wurden mit 10%iger Salzsäure behandelt, wobei die eben erwähnte Salzsäure Verwendung fand. Es wurden so 410, 435 und 600 g in Salzsäure unlösliche Anteile erhalten. Sa. 1445 g. Die Anteile 1 und 2 sind stickstoffrei, der dritte Anteil behielt trotz vielem Waschen mit Säure 3% Stickstoff.

0,2282 g gaben 6,00 ccm N_2 bei 22° und 756 mm. Bei allen Stickstoffbestimmungen wurde 33%ige Kalilauge verwandt.

Aus den salzsauren Lösungen der Basen wurden durch Alkali 6, 188 und 2388 Sa. 2582 g Basen gewonnen. Diese wurden nun mehrmals fraktioniert, und zwar zunächst dreimal im Vacuum. Bis zu 250° wurde noch zweimal bei Atmosphärendruck destilliert. Der Rückstand der Vacuumdestillation wurde einmal im Vacuum des Kathodenlichts destilliert. Auch hierbei blieb noch ein Rest. Tabelle 7 zeigt das Ergebnis dieser Destillationen.

Tabelle 7.
Basen aus den Versuchen 3—11.

Kp °C	Menge i/g	Kp °C	Menge i/g	Kp °C	Menge i/g
bis 181°/ 750 mm	5	— 210	4	—135	10
— 183	34	— 215	8	—140	2
— 184	1782	— 220	13	—145	0,5
— 185	215	— 225	7	- 150	1
— 186	60	— 230	14	140—160	21
— 187	28	— 235	13	—180	9
— 189	26	— 240	30	—200	9,5
— 191	13	— 245	12	—220	6,5
— 193	10	— 250	11	140 - 200/ Kath.-Vac.	8
— 196	14	115—120/8 mm	8	200—250	4
— 200	11	— 125	7,5	Rest	6
— 205	14	— 130	7		
					Sa. 2424 g

Die Fraktion 183—184° besteht aus Anilin. Sie hat den Brechungsexponenten n_D^{20} 1,5855. Das Benzoylderivat schmilzt bei 164° (Benzanilid 163°). Das Acetylderivat hat den Schmelzpunkt 115°. Der Mischschmelzpunkt mit Antifebrin (Kahlbaum) zeigt keine Depression.

Die Fraktion 235—240° gibt die Carbylaminreaktion. Die Chlorkalkreaktion auf Anilin verläuft negativ. Mit Kaliumferrocyanid gibt die salzsaure Lösung eine gelbe Fällung.

An 5 g dieser Fraktion wurde eine Trennung in primäre, sekundäre und tertiäre Bestandteile versucht. Die salzsaure Lösung wurde mit Kaliumferrocyanid gefällt[1]). Es wurde kein Lösungsmittel gefunden, aus dem sich der Niederschlag hätte kristallisieren lassen. Beim Erhitzen für sich oder in Lösung wird er unter Blaufärbung zersetzt. Aus einem Teil wurde die Base freigemacht. Sie gibt keine Isonitrilreaktion. Mit Pikrinsäure entsteht ein gut kristallisierender Niederschlag. Aus dem Filtrat des ferrocyanwasserstoffsauren Salzes wurden 2,3 g Basen wiedergewonnen. Diese wurden in Äther gelöst und mit wässriger Metaphosphorsäure gefällt[2]). Das Phosphat der primären Base fällt als gallertartiger violetter Niederschlag, der an den Gefäßwänden klebt. Es wurden $^1/_2$ g primärer Base gewonnen, die kein kristallisierendes Pikrat lieferte. Aus dem Filtrat des Metaphosphats wurden nur wenige Tropfen sekundärer Basen gewonnen.

Nun wurden 18 g derselben Fraktion dieser Trennung unterworfen. Es wurde in 10%iger Salzsäure gelöst und mit einer 20%igen Lösung von Kaliumferrocyanid aus einer Bürette gefällt. Es wurde dafür gesorgt, daß die Lösung sauer blieb (Kongopapier). Es wurde soweit gefällt, bis ein Tropfen keinen Niederschlag mehr hervorrief. Im ganzen wurden 66 ccm der Blutlaugensalzlösung verbraucht. Der Niederschlag wurde abfiltriert und mit verdünnter Salzsäure, Wasser und Alkohol gewaschen. Der trockene Niederschlag wog 15 g. Durch Alkali wurden 9 g Basen freigemacht. Aus dem Filtrat wurden $7^1/_2$ g Basen gewonnen.

In 10%iger ätherischer Lösung wurden letztere mit einer Lösung von 28 g glasiger Metaphosphorsäure in 100 ccm

---

[1]) Fischer, A. 190, 184 (1878); Beckmann, B. 55, 854 (1922).

[2]) Schlömann, B. 26, 1020 (1893).

Wasser gefällt. Es wurden 75 ccm verbraucht. Der Niederschlag wurde auf dem Filter mit Alkohol gewaschen. Das Filtrat besteht aus einer wässrigen und einer ätherischen Schicht, diese wurden getrennt. Aus dem Niederschlag und der wässrigen Schicht wurden durch Lauge $5^1/_2$ g primärer Base gewonnen. Aus der ätherischen Schicht wurde 1 g sekundärer Base erhalten. Die Destillation der

primären	sekundären und tertiären Basen ergab;	
224—230° 0,7 g	—	bis 237° 0,6 g
230—235° 3,0	230—235° 1 g	237—240° 2,5
235—237° 0,3	—	240—241° 3,5
—	—	241—245° 0,6

Die an diesen Basen bestimmten Molekulargewichte und Stickstoffgehalte sind aus Tabelle 4 zu ersehen.

Prim. Base Kp 230—235°: 0,1421 g in 17,29 g Benzol : Δ 0,293, MG 143
0,1398 g : 13,30 ccm N_2 (22°, 746 mm), 10,6% N.

Sek. Base Kp 230—235°: 0,1046 g in 17,11 g Benzol : Δ 0,208, MG 150
0,1334 g : 12,05 ccm N_2 (19°, 756 mm), 10,3% N.
0,1289 g : 0,3777 g CO_2, 0,1163 g H_2O;
79,9% C, 10,1% H.

Tert. Base Kp 237—241°: 0,1675 g in 17,21 g Benzol : Δ 0,354, MG 140
0,2228 g : 21,10 ccm N_2 (21°, 751 mm), 10,7% N.

Alle Fraktionen der tertiären Basen wurden in die Pikrate übergeführt. Diese schmolzen bei 176,5, 175, 173 und 180,5°. Durch Umkristallisieren aus Alkohol und Aceton konnten Pikrate vom Schmelzpunkt 191° und 203° rein erhalten werden, die durch Vergleich mit den Pikraten aus reinem Chinaldin und Chinolin als Chinaldinpikrat (191°) und Chinolinpikrat (203°) identifiziert wurden. Das Pikrat des primären Anteiles ist sehr leicht löslich. Aus der Mittelfraktion wurde ein schwerlösliches Sulfat gefällt, das aus Wasser umkristallisiert bei 193—194° schmolz.

Die Fraktionen 220—225° bis 245—250° (Tab. 7) waren nochmals genau fraktioniert worden, allerdings ohne Erfolg.

Es wurde nun versucht, aus ihnen die primären Anteile abzutrennen. Die Methode von Hickinbottom [1]), die auf der Abtrennung der primären Basen als Zinkchlorid-Doppelverbindungen beruht, konnte hier nicht zum Ziele führen, da auch die Zinkchloridverbindungen der vorliegenden tertiären Basen gegen Wasser beständig sind. Nach H. sollen die Doppelverbindungen der primären Amine durch heißen Petroläther von den anderen Basen befreit werden. Auch nach langer Extraktion mit heißem Petroläther konnte ich aus dem Extraktionsrückstand Basen freimachen, die durch Ferrocyankalium gefällt wurden.

Die Basen wurden mit 20%iger Schwefelsäure gefällt. Durch Umkristallisieren aus Alkohol erhielt ich schließlich $4^1/_2$ g eines Sulfats vom konstanten Schmelzpunkt 193—194°. Hieraus wurden 3 g Base, die von 226—234° siedete, erhalten. Die Bestimmung des Siedepunktes nach der Mikromethode von Siwoloboff [2]) ergab 228°. Die Base gibt die Isonitrilreaktion. Das Molekulargewicht wurde zu 136, der Stickstoffgehalt zu 10,3% bestimmt. Das Benzoylderivat schmilzt bei 117—118°. Die entsprechenden Daten für 4-Amino-1-n-propylbenzol sind: MG : 135, %N : 10,4, Kp : 224—226°. Für das Benzoylderivat gibt Hickinbottom[3]) im Gegensatz zu früheren Angaben den Schmelzpunkt 116—117° an.

0,1231 g 11,25 ccm N_2 (22°, 756 mm) 10,3% N.
0,2059 g in 17,20 g Benzol : Δ 0,448, MG 136

Von der Fraktion 215—220° (Tabelle 7) wurde eine Probe mit verdünnter Schwefelsäure gefällt. Das Rohprodukt hatte den F 150°. Beim Umkristallisieren wurde als schwerstlösliches Sulfat das Anilinsulfat (F. > 280°) erhalten. Das Sulfat des p-Amino-Äthylbenzols wurde nicht gefunden. In Tabelle 3 sind die in weiteren Fraktionen

[1]) Hickinbottom, Soc. 1930, 993, 1562.
[2]) Siwoloboff, B. 19, 795 (1886).
[3]) Hickinbottom, Soc. 1930, 1564.

(Tabelle 7) ermittelten Molekulargewichte und Stickstoffgehalte angeführt.

Fraktion.		
115—120°/ 8 mm	0,2471 g in 17,31 g Benzol : Δ 0,445,	MG 164
	0,2603 g : 22,00 ccm N_2 (20°, 751 mm),	9,6% N.
130—135°	0,2327 g in 17,31 g Benzol : Δ 0,383,	MG 179
	0,2330 g : 17,50 ccm N_2 (20°, 754 mm),	8,5% N.
160—180°	0,3531 g in 17,15 g Benzol : Δ 0,475,	MG 221
	0,1871 g : 13,40 ccm N_2 (20°, 757 mm),	8,2% N.
200—220°	0,2016 g in 17,15 g Benzol : Δ 0,263,	MG 228
	0,2804 g : 15,40 ccm N_2 (22°, 756 mm),	6,2% N.
200—230°/ Kath.-Vac.	0,1488 g in 17,01 g Benzol : Δ 0,165,	MG 271
	0,1780 g : 11,05 ccm N_2 (20°, 751 mm),	7,0% N.

Diese letzte Fraktion gibt Fällungen mit Lösungen von Quecksilberchlorid, Kaliumferrocyanid, Jod-jodkalium und Kaliumquecksilberjodid.

Durch Eindampfen der Salzsäure aus den Waschflaschen, durch die das Gas aus der Bombe abgelassen war und die bei der Destillation der leichtsiedenden Anteile des Rohproduktes vorgelegt waren, wurden 8 g eines Salzes gewonnen. Durch wiederholtes Digerieren mit absolutem Alkohol wurden nur 0,5 g herausgelöst. Der Rest besteht aus Ammoniumchlorid. Das durch Alkohol gelöste Salz ist in Chloroform vollkommen unlöslich. Es schmilzt nicht, läßt sich aber sublimieren und ist demnach ebenfalls Ammoniumchlorid.

Versuch 12.

In 400 g frisch destilliertes Anilin (Kp 183,2°/751 mm) wurde Borfluorid eingeleitet, bis die Gewichtszunahme 20 g betrug. Es schied sich in weißen kristallinischen Flocken die Molekülverbindung des Anilins mit Borfluorid ab [1]).

Darstellung des Borfluorids: 240 g Calciumfluorid und 120 g Borsäureanhydrid werden in einer Tonretorte mit 740 g konzentrierter Schwefelsäure erhitzt.

[1]) Landolph, B. 12, 1579 (1879); Rideal, B. 22, 993 (1889).

In mit flüssiger Luft gekühlten Vorlagen wird das Borfluorid aufgefangen. Aus diesen wird es zur Trennung von Siliciumfluorid in eine mit flüssiger Luft gekühlte eiserne Vorratsbombe hinüber destilliert. Nach Erwärmung auf Zimmertemperatur steht es in dieser unter einem Druck von etwa 80 Atm. Ausbeute 80 g.

Der Anfangsdruck an Äthylen betrug 48 Atm. Es wurde zunächst 10 Stunden auf 220—230° erhitzt. Hierbei fand kein Druckabfall statt. Die Temperatur wurde weiter gesteigert. Bei 310° machte sich ein geringer Abfall bemerkbar. Die Temperatur wurde 6 Stunden auf 310—320° gehalten. Während dieser Zeit betrug der Druckabfall im Mittel $1\,^1/_3$ Atm.-St. Enddruck bei Zimmertemperatur 42 Atm. Das Endgas roch stark nach Ammoniak und bläute Lackmuspapier. Das flüssige Reaktionsprodukt (490 g) enthielt Kristalle der erwähnten Molekülverbindung. Es wurde mit Äther und verdünnter Salzsäure behandelt. Aus letzterer wurden 311 g Basen gewonnen (78 % des angewandten Anilins). Über das Ergebnis der Destillation geben Tabelle 5 und 8 Auskunft.

Versuch 13.

100 g frisch destilliertes Anilin und 10 g Aluminiumchlorid (subl. zur Synthese, Sch.-Kahlb.) wurden zusammengegeben, wobei Erwärmung eintrat. Unter Rühren wurde mit konzentrierter Schwefelsäure gewaschenes Äthylen eingeleitet. Bei 35° fand keine Absorption statt. Auf dem siedenden Wasserbad verteilte sich die Aluminiumchlorid-Verbindung im Anilin. Die gelbe Farbe der Flüssigkeit vertiefte sich. Nach 7 Stunden war keine Gewichtszunahme festzustellen. Beim Erkalten erstarrte die Masse, sie war von Kristallen durchsetzt. 54 g davon wurden mit Wasserdampf destilliert. So wurden 49 g einer Base erhalten, von der 47 g bei 756 mm von 183,2 bis 183,6° übergingen. Das Anilin war unverändert geblieben.

Tabelle 8.

Kp. °C	Nr. des Versuchs									
	12	14	15	16	17	18	19	20	21	22
— 190°	249 g	17	15	—	—	17	66	21	—	—
— 200	16	36	26	52		106	120	100	20	11
— 210		9	19	15	4	36	38	65	27	35
— 220		3	23	17	14	16	34	66 (—225°)	41	50
— 230			50	54	15	15	21		59	74
— 240		6	31	32	22	9	5	41 (v. 225°)	39	49
— 250	20 (—260°)	9	27	46	29	9	9	21	45	61
— 160/ 10 mm		27	10	51	47				15	40
— 200	4	6,5	23	18	23				8	
— 250	19	2,5	61	4	45				24	
Rest	3	29	10	5	16	15	12	21	6	7
Sa.:	311 g	145 g	295 g	294 g	215 g	233 g	305 g	335 g	284 g	327 g [1]

[1]) 26 g wurden von der Destillation zurückbehalten. Sa. 353 g.

Versuch 14.

Darstellung des Anilinsulfits[1]). In einem weiten U-Rohr wurde in eine Lösung von Anilin in absolutem Äther Schwefeldioxyd eingeleitet. Aus 380 g Anilin wurden so 520 g eines gelben Salzes erhalten, das beim Trocknen oberflächlich verwitterte und weiß wurde. Das Salz wurde in die Bombe gebracht. Es wurden 52 Atmosphären Äthylen aufgedrückt. Es mußte auf 270° erhitzt werden, um einen Druckabfall zu erreichen. Innerhalb einer Stunde fiel der Druck um 30 Atm. Dann blieb das Manometer stehen. Enddruck nach dem Abkühlen 37 Atm. Das Reaktionsprodukt war eine schwarze Flüssigkeit (590 g). Diese enthielt viel gelöstes Gas bezw. leicht siedende Substanzen, die sich sofort nach dem Ausgießen unter Entwicklung eines starken Isonitrilgeruches verflüchtigten. Außerdem hatte sich ein schwarzer Lack gebildet und es konnte aus der Bombe Kohle und ziemlich fest haftendes Eisensulfid herausgekratzt werden. Das flüssige Reaktionsprodukt werde mit 15%-iger Natronlauge alkalisch gemacht, wobei kein Ammoniakgeruch auftrat, und in einem großen Extraktionsapparat ausgiebig mit Äther behandelt. Über der alkalischen Flüssigkeit sammelte sich ein schwarzer klumpiger Grus. Dieser wurde abfiltriert und mit Äther extrahiert. Es blieben 240 g zurück. Aus den ätherischen Extrakten wurden 145 g in verdünnter Salzsäure löslicher Basen isoliert (Tabelle 5 und 8).

Versuche über den Schmelzpunkt von Anilinhydrochlorid im Gemisch mit Hydrobromid und Hydrojodid.

Anilinhydrochlorid schmilzt bei 198°. Anilinhydrobromid beginnt bei etwa 240° zu sublimieren, bei 270° ist das Salz blau geworden, bei 290° ist es blauschwarz und schmilzt. Das Hydrojodid beginnt bei 230° unter Zersetzung zu sublimieren. Bei 270° ist der zurückbleibende Rest verfärbt. Bei 325° ist alles vom Boden weg sublimiert.

[1]) Michaelis, B. 24, 749 (1891).

Anilinhydrochlorid schmilzt im Gemisch mit:

		H.-bromid	H.-jodid
Mischungsverhältnis:	19 : 1	199°	198°
„ „	9 : 1	200°	199°
„ „	7 : 1	225°	—
„ „	1 : 1	240°	—

Da die Verwendung von Anilinhydrojodid in größeren Mengen nicht in Frage kam, wurden die Versuche in der letzten Reihe nicht weitergeführt.

Die Versuche im Ullmann-Rohr, die mit salzsaurem Anilin und Äthylen ausgeführt wurden, werden nicht näher beschrieben, da, wie oben mitgeteilt, das Manometer sich verstopfte. Es konnte jedoch festgestellt werden, daß bei etwa 230° ein Druckabfall eintreten kann. In einem Falle wurde das Endgas durch auf — 20° abgekühlten Tetrachlorkohlenstoff geleitet, um evtl. gebildetes Äthylchlorid (Kp 12°) aufzufangen. Es war dafür Sorge getragen, daß nichts entweichen konnte. Eine Gewichtszunahme der Vorlage konnte nicht festgestellt werden. Die Versuche im Ullmann-Rohr wurden in der großen Bombe wiederholt. Aus diesen Versuchen ging im übrigen hervor, daß bei der Verwendung von salzsaurem Anilin das Reaktionsprodukt so große Mengen von Eisensalzen enthält, daß es nicht möglich ist, das alkalisch gemachte Produkt mit Äther oder Benzol auszuschütteln. Das ausgeschiedene Eisenhydroxyd schwimmt in den organischen Lösungsmitteln und läßt sich von diesen durch Filtration nicht trennen. Auch Extraktion ist unmöglich, Extraktionshülsen am Rohr des Hebers werden nach einer halben Stunde vollkommen undurchlässig. Chloroform löst die salzsauren Salze von Basen mit Ausnahme des Anilins. Da es aber große Mengen von Eisensalzen löst, kann es auf das Rohprodukt nicht angewendet werden. Die Wasserdampfdestillation sollte zunächst nicht angewendet werden, da es möglich war, daß ein Teil der Reaktionsprodukte mit Wasserdampf nicht genügend flüchtig war. Im folgenden werden die jeweils benutzten Abtrennungsmethoden angegeben.

Versuch 15.

450 g salzsaures Anilin wurden unter einem Anfangsdruck von 50 Atm. Äthylen erhitzt. Die Temperatur wurde während 55 Stunden auf 220—230° gehalten. Der Druckabfall war noch nicht zu Ende, im Mittel betrug er $^1/_2$ Atm.-St. Er war am Schluß nicht langsamer als am Anfang. Es wurden 600 g eines fast trockenen gelbroten Produkts erhalten, das sich an der Luft rasch dunkel färbte. Dieses wurde in einer großen Flasche mit einem Überschuß von 20%-iger Natronlauge unter Kühlen alkalisch gemacht. Hierbei entwickelte sich Ammoniak. Es wurde 4 Stunden lang geschüttelt, bis eine homogene Paste vorlag. Diese wurde mit möglichst wenig Wasser in einen Scheidetrichter gebracht und mit reichlichen Mengen Aceton geschüttelt. Das Aceton wurde durch ein Filter abgegossen. Dieses wurde nur schwach geschwärzt. Die Behandlung mit Aceton wurde fortgesetzt, bis dieses farblos war und keine organische Substanz mehr enthielt. Das Eisenhydroxyd haftete an den Wänden des Scheidetrichters. Das Aceton wurde von den in ihm gelösten Stoffen auf dem Wasserbad abgetrennt. Im Vacuum wurde dann noch ein geringes Quantum Wasser abdestilliert. Durch Destillation bis an den Siedepunkt des Anilins heran konnten keine Umwandlungsprodukte des Acetons durch Alkali gefunden werden. Diacetonalkohol gab sich nur durch den Geruch zu erkennen. Es wurden 295 g in verdünnter Salzsäure löslicher Basen gewonnen (Tabelle 5 und 8). Die Menge der in Salzsäure unlöslichen Produkte betrug 57 g. Bei diesem Versuch wurde durch Titration mit Permanganat die Menge des gelösten Eisens bestimmt: 56,40 g.

Versuch 16.

Es wurden 450 g salzsaures Anilin eingesetzt. Bis 5 Atm. wurde Borfluorid aufgedrückt und weiter bis 50 Atm.

Äthylen. Es wurde während 27 Stunden auf 220—230° erhitzt. Der Druckabfall betrug im Mittel 2 Atm./St. Im Anfang war er für kurze Zeit größer. Das Rohprodukt wog 620 g, es war dem Produkt aus Versuch 15 durchaus ähnlich und wurde wie dieses aufgearbeitet. Ergebnis siehe Tabelle 5 und 8. An in Salzsäure unlöslichen Stoffen wurden nur 14 g gefunden.

Versuch 17.

Auf 450 g salzsaures Anilin wurde bis zu 6 Atm. Chlorwasserstoff und dann bis 55 Atm. Äthylen aufgepreßt. Während 3 Stunden wurde die Temperatur auf 200° gehalten. Dabei fand keine Reaktion statt. Während 7 Stunden wurde nun auf 220—230° erhitzt, wobei ein gleichmäßiger Druckabfall von 6 Atm./St. stattfand. Am folgenden Tage wurde weitere 6 Stunden auf dieselbe Temperatur erhitzt. Während dieser Zeit fiel der Druck im ganzen um 7 Atm. Es wurde nun das Gas abgelassen und wie oben neu eingefüllt. Nach 6-stündigem Erhitzen auf 220—230° war der Druck um 14 Atm. gefallen (2,3 Atm.-St.). Das Rohprodukt wog 700 g. Es wurde mit stark verdünnter (2%-iger) Salzsäure geschüttelt, bis eine klare grünliche Lösung vorlag. Diese wurde im großen Extraktionsapparat 2 Tage lang mit Äther behandelt. Es sollten hierdurch die neutralen organischen Substanzen und evtl. Eisenchlorid entfernt werden. Es wurden durch den Äther aus der salzsauren Lösung jedoch große Mengen von Basen herausgenommen. Die salzsaure Lösung wurde alkalisch gemacht, sie enthielt noch sehr große Mengen von Eisen. Dieses liegt überwiegend im zweiwertigen Zustande vor. Durch Dekantieren mit großen Mengen von Äther wurden die organischen Substanzen abgetrennt. Die Ausbeute blieb bedeutend hinter der mit Aceton erzielten zurück. Aus allen Extrakten wurden nur 215 g Basen gewonnen. In Salzsäure unlöslich waren 40 g. Siehe Tabelle 5 und 8.

Versuch 18.

Es wurden eingesetzt: 450 g salzsaures Anilin, 6 Atm. Chlorwasserstoff und bis 52 Atm. Äthylen. Die Temperatur konnte nicht konstant auf 220—230° gehalten werden, während 50 Minuten war sie höher, und zwar maximal 270°. Der Versuch wurde nach $3^3/_4$ Stunden abgebrochen. Der Druckabfall war während 2 Stunden 6 Atm./St. und hörte dann auf. Das Reaktionsprodukt war gänzlich trocken aber schwarz (580 g). Es wurde mit Natronlauge versetzt (Ammoniakgeruch) und mit Wasserdampf destilliert. Da der Glaskolben diese Prozedur nicht aushielt, wobei Verluste eintraten, wurde eine eiserne Blase benutzt. Die Temperatur in der Blase betrug 110°. Es wurde darauf verzichtet, eine Trennung in salzsäurelösliche und salzsäureunlösliche Anteile vorzunehmen. Es wurden 223 g Basen gewonnen (Tabelle 5 und 8). Alle Fraktionen sind in Salzsäure glatt löslich.

Versuch 19.

Eingesetzt: 450 g salzsaures Anilin, 6 Atm. Chlorwasserstoff, bis 48 Atm. Äthylen. Es wurde $3^1/_2$ Stunden auf 220—230° erhitzt. Der Druckabfall betrug in diesem Falle nur 4 Atm./St., vielleicht infolge des geringeren Anfangsdruckes. Das Produkt (550 g) wurde wieder mit konzentrierter Natronlauge alkalisch gemacht (Ammoniakgeruch) und mit Wasserdampf destilliert. Temperatur in der Blase 115°. Die Ausbeute betrug 305 g (Tabelle 5 und 8).

Versuch 20.

Eingesetzt: 450 g salzsaures Anilin, 6 Atm. Chlorwasserstoff, bis 60 Atm. Äthylen. Die Raumtemperatur betrug an diesem Tage nur 15° (siehe Kurvenbild IV). Es mußte bald ein Teil des Gases abgelassen werden, da der Druck auf 250 Atm. stieg und das Manometer nicht höher belastet werden durfte. Es wurde soviel Gas abgelassen, daß bei 230° der Druck 248 Atm. betrug. Nach 4 Stunden wurde der

Versuch unterbrochen. Der Druckabfall betrug 5 ½ Atm./St. Ausbeute 560 g. Wie oben wurde mit Wasserdampf destilliert, zum Schluß wurden jedoch höhere Temperaturen angewandt (bis zu 200°). Ausbeute an Basen 335 g (siehe Tabelle 5 und 8).

Versuch 21.

Eingesetzt: 450 g salzsaures Anilin, 7 Atm. Chlorwasserstoff (etwa 1 Mol), bis 56 Atm. Äthylen (20°) Kurvenbild III gibt den Verlauf des Versuches wieder. Die Reaktionsdauer betrug 6 ½ Stunden. Das Reaktionsprodukt (650 g) wurde mit einem Liter 2%-iger Salzsäure geschüttelt. Es bildeten sich zwei Schichten aus: Eine wässrige Schicht, die Lackmuspapier rötete aber nicht kongosauer war, und eine ölige Schicht von brauner Farbe. Diese war im Äther unlöslich aber in vielem Wasser löslich. Sie bestand aus den salzsauren Salzen der Basen. Sie wurde abgetrennt, beim Alkalischmachen fiel Eisenhydroxyd aus, das aber leicht entfernt werden konnte. Ausbeute an Basen 284 g (siehe Tabelle 5 und 8).

Versuch 22.

Eingesetzt: 450 g salzsaures Anilin, 25 g Kaliumjodid, 7 Atm Chlorwasserstoff, bis 56 Atm. Äthylen. Es wurde auf 220—230° erhitzt und wie bei Versuch 21 nach 6 ½-stündiger Reaktiondauer die Heizung abgestellt. Der Druckabfall betrug etwas mehr als 6 Atm./St. Aus der Bombe wurden 700 g Rohprodukt herausgeholt. Es wurde alkalisch gemacht und bei 110—115° mit Wasserdampf destilliert. Ausbeute 353 g Basen (siehe Tabelle 5 und 8). Die Gasanalyse ergab: Ung. KW 74,8%: H_2 9,4%; Methan und Homologe 14,2%; N_2 u. CO 1,6%.

Monomethylanilin- und Dimethylanilinchlorhydrat sind in Chloroform leicht löslich, während salzsaures Anilin darin unlöslich sein soll. Der Versuch zeigt, daß bei 20° 100 g

Chloroform 0,020 g Anilinchlorhydrat lösen. 100 g mit Chlorwasserstoff gesättigtes Chloroform lösen bei dieser Temperatur 0,295 g. Auch die salzsauren Salze des Mono- und Diäthylanilins sind in Chloroform leicht löslich. Diese Basen werden in 10%iger Chloroformlösung durch Einleiten von Chlorwasserstoff nicht gefällt.

Versuch 18: Die zwischen 200 und 250° siedenden Basenanteile (Tab. 8) gaben alle die Chlorkalkreaktion auf Anilin, die höheren Fraktionen allerdings nur auf Zusatz von Phenol und Ammoniak. In die 10%ige Chloroformlösung dieser Basen wurde trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Bei den Fraktionen oberhalb 220° trat keine Fällung ein. Bei den anderen Fraktionen fiel jedoch rein weißes Anilinchlorhydrat, das ohne umkristallisiert zu sein den Schmelzpunkt 197,5° zeigte. Der Mischschmelzpunkt mit Anilinchlorhydrat ist 197,5°. Es wurden 116 g salzsaures Anilin gefällt, entsprechend 83 g Anilin. Aus den in Chloroform löslichen Salzen wurden die Basen durch Ammoniak wiedergewonnen. Die Fraktionierung dieser Basen führte zu keinem Ergebnis. Es wurde jedoch gefunden, daß die Basen 210—220° beim Versetzen mit dem gleichen Volumen 10%iger Schwefelsäure gefällt werden. Mono- und Diäthylanilin sowie Chinolin und Chinaldin geben unter denselben Bedingungen keine Fällung. Der Schmelzpunkt des Sulfats war nach einmaligem Umkristallisieren aus Wasser 237—238°. Es wurden die gesamten Basen mit 10%iger Schwefelsäure gefällt. Die schwerlöslichen Sulfate wurden aus Alkohol umkristallisiert. Beim Umkristallisieren aus Wasser haben die Sulfate eine starke Tendenz, unter Freiwerden von Base in saure Sulfate überzugehen. In Alkohol tritt dies Bestreben nicht so deutlich hervor. Es wurden schließlich 14 g eines Sulfats mit dem konstanten Schmelzpunkt 259—260° gewonnen. Seidenglänzende stark verfilzte Nadeln, Löslichkeit in heißem Alkohol: 12 g/l. Hieraus wurden 9,5 g Base freigemacht. Hiervon siedeten unter 215° 1 g, von 215—217° 6 g, bis 222° 1¼ g (752

mm). Es wurde mit Essigsäureanhydrid acetyliert. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol hat das Produkt den Schmelzpunkt 93—94°. Der Mischschmelzpunkt mit dem Acetylderivat der nach Benz dargestellten Base zeigt keine Depression. Das Benzoylderivat schmilzt nach Umkristallisieren aus Alkohol bei 151°. Einige Tropfen der Base wurden mit einer 20%igen Lösung von Phosgen in Benzol versetzt. Durch heißes Wasser wurde das salzsaure Salz entfernt. Das Produkt wurde aus verdünntem Alkohol umkristallisiert (F 221°). Die Base gibt die Isonitrilreaktion.

M.-G.-Bestimmung:

0,1517 g in 17,07 g Benzol: Δ 0,378, MG 120

N-Bestimmung:

0,1683 g geben 17,20 ccm N_2 (22°, 753 mm), 11,5% N.

Die entsprechenden Daten für p-Aminoäthylbenzol sind: M. G. 121, N 11,6%, Kp. 213—214°, Acetylderivat F. 94°, Benzoylderivat F. 151°. N-N'-bis(4-äthylphenyl)harnstoff F. 217°. Nach den Literaturangaben [1]) ist das Sulfat in Alkohol unlöslich und schmilzt bei 239°. Wenn man es aber aus großen Mengen von Alkohol oder Wasser umkristallisiert, steigt der Schmelzpunkt bis 260°.

Versuch 21: Nachdem im Reaktionsprodukt des Versuchs 18 p-Amino-äthylbenzol nachgewiesen war, wurde das Produkt aus Versuch 21 untersucht. Zu diesem Zweck sollte zunächst die Trennung in primäre, sekundäre und tertiäre Anteile durchgeführt werden. Die Methode von Hickinbottom wurde nach den Erfahrungen bei den Versuchen 3—11 nicht wieder versucht. Auch von der Fällung der primären Anteile mit Kaliumferrocyanid wurde abgesehen, da Versuche zeigten, daß auch das Monoäthylanilin leicht gefällt wird. Die Trennung wurde nach Hinsberg [2]) mit Toluolsulfochlorid vorgenommen. Die unter 250° siedenden Basen (231 g) wurden mit 12%iger Natronlauge und Sulfochlorid geschüttelt. Das Reaktionsprodukt wurde mit

[1]) Benz, l. c.; Willgerodt u. Bergdolt, l. c.

[2]) Hinsberg, l. c.

Äther ausgeschüttelt. Der Ätherauszug wurde mit 10%iger Salzsäure behandelt. Aus dem Äther wird das Sulfamin der sekundären Base gewonnen. Der Anteil der nicht reagiert hat, wird aus der salzsauren Lösung durch Alkalischmachen erhalten. Aus der Lauge fällt beim Ansäuern mit konzentrierter Salzsäure das Sulfamin der primären Base. Die Operation wurde dreimal durchgeführt mit im ganzen 620 g Sulfochlorid (3¼ Mol) bis der Anteil, der nicht in Reaktion getreten war, nicht mehr die Isonitrilreaktion gab. Im ganzen wurden 256 g des primären Sulfamins, 166 g des sekundären und 18 g der tertiären Base gewonnen. Die Sulfamine wurden mit starker Schwefelsäure (3 : 1) durch Erhitzen auf 150° während 20 Minuten verseift [1]). Nach dem Alkalischmachen wurden die Basen mit Wasserdampf abdestilliert. Ergebnis 69 g primäre und 59 g sekundäre Basen gegenüber 18 g tertiären. Die fraktionierte Destillation dieser drei Anteile gibt über ihre Zusammensetzung keinen Aufschluß.

In die niedrigst siedenden Anteile der tertiären Basen (215—225°, 3 g) wurde unter Erwärmen Phosgen eingeleitet und das Reaktionsprodukt mit Wasser zersetzt. Die p-Diäthylaminobenzoesäure (gelb, F. 193°) wurde nicht gefunden, sondern ein Produkt mit höherem Schmelzpunkt (228°). Dieses ist farblos, halogenfrei, in Salzsäure und Natronlauge unlöslich. Wegen Mangels an Material wurde es nicht weiter untersucht. Die höheren Fraktionen:

225—235°/761 mm	4 g	M. G. 135
235—245	4 g	M. G. 150
245—254	5 g	M. G. 167

werden durch Schwefelsäure nicht gefällt, wohl aber durch Ferrocyankalium. Keine der drei Fraktionen bildet ein schwerlösliches Pikrat. Proben der beiden höchsten Fraktionen wurden mit Phtalsäureanhydrid und Zinkchlorid

[1]) Witt und Urményi, B. 46, 297 (1913).

mehrere Stunden auf 200° erhitzt [1]). Nach dem Lösen in konzentrierter Schwefelsäure und Fällen mit Wasser wurden Schmieren erhalten, die im Gegensatz zu Chinophthalon in Methylalkohol löslich waren und aus denen kein kristallisiertes Produkt isoliert werden konnte.

Aus den zwischen 205 und 220° übergehenden Anteilen der sekundären Basen (10 g) wurde durch 8 g wasserfreie Oxalsäure in absolut-ätherischer Lösung das Oxalat gefällt, das nach zweimaligem Umkristallisieren aus Aceton den Schmelzpunkt 113—114° zeigte (4 g). Der Mischschmelzpunkt mit dem aus Monoäthylanilin dargestellten Oxalat ist 114°. Die übrigen Fraktionen der sekundären Basen zeigen folgende Siedepunkte und Molekulargewichte:

220—225°/755 mm	10 g	M. G. 120
225—235	14 g	133
235—243	20 g	148

Durch Schwefelsäure werden diese Basen nicht gefällt.

Die primären Basen siedeten zwischen 200 und 238°. Sämtliche Fraktionen werden durch verdünnte Schwefelsäure gefällt. Durch Umkristallisieren aus Alkohol erhält man das bei 260° schmelzende Sulfat des p-Aminoäthylbenzols in den charakteristischen, glänzenden verfilzten Nadeln. Die zwischen 200 und 225° übergehenden Anteile (46 g) wurden mit 40 g Essigsäureanhydrid 5 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde in viel heißem Wasser gelöst. Beim Erkalten kristallisierte das Acetylderivat des p-Aminoäthylbenzols [2]) aus. Es wurden 18 g des reinen Körpers mit dem Schmelzpunkt 93° gewonnen. Der Mischschmelzpunkt mit dem Acetylderivat der auf anderem Wege dargestellten Base zeigte keine Depression. 16 g der Substanz wurden durch 12stündiges Kochen mit konzentrierter Salzsäure verseift. Es resultierten 9,5 g der reinen Base, die bei 747 mm zwischen 214 und 217° siedete. Aus den Mutterlaugen des Acetylderivats konnte kein weiterer reiner Körper isoliert werden.

[1]) Jacobson, B. 16, 1082 (1883).
[2]) Pauksch, B. 17, 2801 (1884).

Die höher siedenden Fraktionen der primären Basen haben folgende Molekulargewichte:

225—230°/754 mm	8 g	M. G. 131
230—238	9 g	146

Molekulargewichtsbestimmungen an Basen aus Versuch 21:

Fraktion	Einlage	Benzol	Depression	M. G.
Primäre:				
225—230°	0,1750 g	17,62	0,386	131
230—238	0,3846	17,62	0,763	146
Sekundäre:				
220—225	0,1938	17,36	0,474	120
225—235	0,2037	17,00	0,460	133
235—243	0,3127	17,00	0,633	148
Tertiäre:				
225—235	0,3145	17,36	0,685	135
235—245	0,3766	17,36	0,738	150
245—254	0,2335	17,36	0,410	167

Versuch 22: 250 g der zwischen 200 und 250° siedenden Basen (im ganzen waren 280 g vorhanden) wurden mit 20%iger Schwefelsäure gefällt, um das p-Aminoäthylbenzol zu isolieren. Das rohe Sulfat wurde mit kaltem Alkohol digeriert und zeigte dann den Schmelzpunkt 247°. Das trockene Produkt wog 105 g. Die Base wurde in Freiheit gesetzt.

Es siedeten bei 744 mm: von 208—212° 3 g

212—214	5 g	
214—217	38 g	M. G. 123
217—222	12 g	
222—230	13 g	
Rest	5 g	
Sa.:	76 g	

Frak. 3: 0,3848 g in 17,55 g Benzol: Δ 0,909, M. G. 123.

Darstellung von p-Aminoäthylbenzol nach Benz, B. 15, 1646.

300 g frischdestilliertes Anilin, 150 g absoluter Äthylalkohol und 450 g Chlorzink wurden in der rotierenden Bombe 8 Stunden auf 280° erhitzt. Der Höchstdruck betrug 28 Atm., er sank im Laufe des Versuchs auf 25 Atm. Nach dem Erkalten der Bombe war noch ein geringer Überdruck vorhanden. Das abgelassene Gas roch nach Äthylen. Es wurden 860 g einer gelbroten, weichen Masse aus der Bombe geholt. Das Produkt enthielt Nester von farblosen, nadelförmigen Kristallen und roch schwach nach Phenol. Es wurde mit einem großen Überschuß von Natronlauge alkalisch gemacht (hierbei trat Ammoniakgeruch auf) und ausgeäthert. Von 340 g der rohen Basen siedeten bei 752 mm:

198—205°	55 g	
205—210	45 g	
210—220	80 g	
220—230	32 g	
230—235 [1])	19 g	
Rest	105 g	
Verlust	4 g	Sa. 340 g

Die Fraktion 210—220° wurde mit 20%iger Schwefelsäure versetzt, wobei ein Überschuß vermieden wurde. Das Sulfatgemisch wurde in vielem heißen Wasser gelöst. Beim Erkalten kristallisierte das Sulfat des p-Aminoäthylbenzols aus. Dieses wurde noch einmal aus Wasser umkristallisiert und mit Lauge zersetzt. So wurden 23 g der reinen Base gewonnen. Das Acetylderivat wurde dargestellt (F. 93°) und diente zum Vergleich mit den entsprechenden Körpern aus anderen Versuchen.

---

[1]) Hier traten Zersetzungsdämpfe auf und die Destillation wurde abgebrochen.

Vorliegende Arbeit wurde im Schlesischen Kohlenforschungsinstitut der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft in Breslau auf Anregung von Herrn Prof. Dr. Dr. med. h. c. Fritz Hofmann ausgeführt. Sehr gern benutze ich die Gelegenheit, auch hier Herrn Prof. Hofmann für seine liebenswürdige stete Hilfe meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen. Auch sei es mir gestattet, Herrn Prof. H. Biltz, dem Referenten dieser Arbeit, für das meinen Studien entgegengebrachte Interesse zu danken.

LEBENSLAUF.

Ich, Kurt Burgdorf, evang. Konfession, wurde am 28. Februar 1903 als Sohn des Chemikers Dr. phil. Christian Burgdorf und seiner Ehefrau Martha geb. Leistner in Croix (Frankreich) geboren. Ostern 1921 erhielt ich am Staatlichen Gymnasium in Köln-Mülheim das Zeugnis der Reife. Bis zum Herbst 1922 war ich als kaufmännischer Volontär tätig; dann widmete ich mich an den Universitäten Köln, München und Göttingen dem Studium der Chemie. In Göttingen bestand ich im Februar 1927 das erste und im November 1928 das zweite chemische Verbandsexamen. Darauf begann ich in Breslau im Schlesischen Kohlenforschungsinstitut der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft unter Leitung von Herrn Professor Dr. Dr. med. h. c. Fritz Hofmann die vorliegende Arbeit über „Die Einwirkung von Äthylen auf Anilin unter Druck“ und hörte an der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Breslau. Diese Arbeit wurde im September 1931 abgeschlossen.